ELEKTROCHEMISCHE UND SPANNUNGSRISS-KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AN Fe-Cr-Ni- UND Ni-BASISLEGIERUNGEN BEI HOHEN TEMPERATUREN UND DRÜCKEN

von

Gernot Grötsch

aus Schnaittach

Erlangen 1986

1987 M 206

ELEKTROCHEMISCHE UND SPANNUNGSRISS-KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AN Fe-Cr-Ni- UND Ni-BASISLEGIERUNGEN BEI HOHEN TEMPERATUREN UND DRÜCKEN

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Gernot Grötsch

aus Schnaittach

Erlangen 1987

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	17. März 1986
Tag der Promotion:	13. Juni 1986
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. H. Brand
Berichterstatter:	Prof. Dr. rer.nat. H. Kaesche
	Prof. Dr. rer.nat. U. Rösler

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
0.	Zusammenfassung	A/B
1.	Einleitung	1
2.	Dampferzeugerrohrwerkstoffe und Betriebsschäden	1
3.	Ergebnisse aus Laboruntersuchungen an austenitischen Fe-Cr-Ni und Ni-Basislegierungen in wäßrigen Lösungen hoher Temperaturen und Drücke	5
3.1	Elektrodenverhalten	5
3.2	Einfluß der Legierungselemente auf das Elektrodenverhalten	7
3.3	Spannungsrißkorrosion	9
3.4	Untersuchungen in Phosphatlösungen von hohen Temperaturen und Drücken und Ziel der Arbeit	13
4.	Experimentelles	16
4.1	Versuchslösungen	16
4.2	Versuchswerkstoffe	18
4.3	Versuchsaufbauten	24
4.4	Versuchsdurchführung	29
5.	Ergebnisse und Disskusion	33
5.1	Stromdichte-Potentialkurven von Edelmetallen in der Phosphatlösung mit r=1,9	33
5.2	Elektrodenverhalten der Legierungen	38
5.2.1	Messungen in der Phosphatlösung mit r=1,9 bei 300 °C	38
5.2.2	Messungen in der Phosphatlösung mit r=1,9 bei 150 °C und 200 °C	47
5.2.3	Messungen in Phosphatlösungen mit den r-Werten 1 und 3 bei 300 °C	50
5.3	Abschließende Bemerkungen zur Bezugselektrode	55
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen an den Legierungen	58

		Seite
5.5	Untersuchungen an Proben unter mechanischer Belastung	59
5.5.1	Spannungsrißkorrosionsversuche unter konstanter Last	59
5.5.2	Experimente mit schlagartiger mechanischer Belastung	61
5.5.3	Versuche unter konstanter Balkenabzugs-geschwindigkeit	75
5.6	Modell zur Abschätzung der Gefährdung des Stahls X5CrNi189 durch lokalisierte Korrosion in der Phosphatlösung mit r=1,9	80
6.	Anhang	95
7.	Literaturverzeichnis	99

0. Zusammenfassung

An den rostfreien austenitischen Legierungen X5CrNi189, Incoloy 800 und Inconel 600 wurden elektrochemische und Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen in Phosphatlösungen von hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Die verwendeten Versuchslösungen hatten Na/P-Molverhältnisse (r-Werte) von 3, 1,9 und 1. Die Prüftemperatur betrug normalerweise 300 °C. Nur in der Lösung vom r-Wert 1,9 fanden auch Messungen bei 150 °C und 200 °C statt.

Bei 300 °C sind alle drei Legierungen bei potentiokinetischer Versuchsführung am stromlosen Potential aktiv. In den Lösungen mit r=1,9 und r=3 passivieren sich die Legierungen, zeigen unter zunehmend anodischer Polarisation chromähnliche Transpassivität. In der Lösung mit r=1 überdeckt eine Oxidationsreaktion aus der Lösung das Elektrodenverhalten der Legierungen.

Bei 300 °C und r=1,9 kann am X5CrNi189 spontane Passivität nur unter stationären Polarisationsbedingungen erreicht werden. Bei 150 °C liegt an allen drei Legierungen auch im potentiokinetischen Versuch das stromlose Potential im Passivbereich.

Der lösungsgeglühte Stahl X5CrNi189 erwies sich, geprüft mit konstanter Last in der Lösung mit r=1,9, bei 300 °C als immun gegen Spannungsrißkorrosion. Wird er sensibilisiert, so erleidet er interkristalline Korrosion, die durch mechanische Belastung verstärkt wird. Eine Beanspruchung mit konstanter Balkenabzugsgeschwindigkeit im Zugversuch in der Elektrolytlösung erhöht die Eindringtiefe des interkristallinen Angriffs stärker als konstante Last. Interkristalline Spannungsrißkorrosion rufen beide Belastungsarten nicht hervor. Durch anodische Polarisation läßt sich der Korngrenzenangriff unterdrücken.

Passivierungsexperimente an kathodisch aktivierten Proben aus X5CrNi189 in der Lösung mit r=1,9 und aus Incoloy 800 in der Lösung mit r=3 bei 300 °C ergaben, daß, abhängig vom Elektrodenpotential, die Deckschichten nach einem Quadratwurzel-

oder einem Kubikwurzelgesetz aufwachsen. Der Strom-Zeit-Verlauf an durch mechanische Last oberhalb der Streckgrenze aktivierten Zugproben kann auf der Grundlage des Modells der Auflösung und Repassivierung von aktiven Gleitstufen vorhergesagt werden.

Eine Modellrechnung für die Konzentrations- und Potentialverteilung in engen Kerben ergab, daß in der Lösung mit r=1,9 für den Stahl X5CrNi189 die Gefährdung durch lokalisierte Korrosion gering ist.

1. Einleitung

Zur Stromerzeugung aus Kernenergie werden in großem Umfang Reaktoren vom Druckwassertyp verwendet. Bedingt durch sein Arbeitsprinzip ist ein Druckwasserreaktor aus zwei voneinander getrennten Wasserkreisläufen aufgebaut. Das Wasser des Primärkreislaufes durchströmt den Reaktorkern. Dort wird es unter einem Druck von 16 MPa auf etwa 320 °C erwärmt. Im Dampferzeuger gibt er einen Teil dieser Wärme an das Wasser des Sekundärkreislaufes ab, das dadurch verdampft wird. Der Dampf strömt zur Turbine, wird danach im Kondensator verflüssigt und anschließend in den Dampferzeuger zurückgeführt.

Die Dampferzeugerrohre sind die Nahtstelle zwischen dem Primär- und Sekundärkreislauf. Durch sie fließt das radioaktiv kontaminierte Primärwasser, über ihre Oberfläche wird die Wärme übertragen. Um beim Wärmeübergang eine hohe Leistung zu erzielen, beträgt die Wanddicke der Rohre nur etwa 1 bis 1,5 mm. Dampferzeugerrohrwerkstoffe sollten über gute Wärmeleitfähigkeit und wegen des auf der Primärseite herrschenden Innendruckes über genügend Festigkeit verfügen. Zusätzlich müssen sie gegen die Medien in beiden Kreisläufen korrosionsbeständig sein. Ein Korrosionsschaden, der zum Verlust der Dichtigkeit an der Berohrung führt, ermöglicht durch Eindringen von Primärwasser eine radioaktive Kontamination des Sekundärkreislaufes und stellt ein hohes Sicherheitsrisiko dar.

2. Dampferzeugerrohrwerkstoffe und Betriebsschäden

Austentische Fe-Cr-Ni- und Ni-Basislegierungen erfüllen die im vorigen Abschnitt genannten Werkstoffanforderungen am besten /1/. Druckwasserreaktoren der ersten Generation erhielten Dampferzeugerrohre aus 18-10 Cr-Ni-Stählen, die sich nicht im erwarteten Maß bewährten. An die Stelle der rostfreien Edelstähle traten später höher nickelhaltige Materialien. Amerikanische Hersteller bevorzugen die Nickelbasislegierung Inconel 600 mit der ungfähren Zusammensetzung: 76 % Ni, 15 % Cr und 8 % Fe. Der bundesdeutsche Hersteller Kraftwerk-Union AG (KWU) verwendet seit 1969 ausschließlich den Werkstofftyp Alloy 800. Diese Eisenbasislegierung enthält zwischen 32 und 39 % Ni, 20-23 % Cr und zur Stabilisierung Titan. In der KWU-Spezifikation ist ein Ti/C-Verhältnis von 12 vorgeschrieben.

Die gängigen Handelsnamen der Legierung sind Incoloy 800 und Sanicro 30. In einigen in Kanada gefertigten Reaktoren bestehen die Dampferzeugerrohre aus der Ni-Cu-Fe-Legierung Monel 400 (31,5 % Cu, 1,2 % Fe, Rest Ni) /1,2/. Nur Kraftwerksbauer in der UdSSR verwenden weiterhin 18-10 Cr-Ni-Stähle, und zwar titanstabilisierte Varianten, für die Berohrung ihrer Dampferzeuger /3/.

Alle diese Materialien sind aber im betrieblichen Einsatz nicht immun gegen korrosionsbedingte Schäden, die überwiegend von der Sekundärwasserseite ausgehen /1/. Üblicherweise wird in den Sekundärkreislauf voll entsalztes Wasser eingespeist. Es wird mit Konditionierungsmitteln versetzt, um den pH-Wert zu stabilisieren und den Sauerstoffgehalt zu begrenzen. Die Einstellung des pH auf Werte zwischen 8,5 und 9,6 bei Raumtemperatur geschieht durch Zugabe flüchtiger oder fester Alkalisierungsmittel in Mengen bis maximal 100 ppm /4/. Zur Feststoffalkalisierung dienen meistens Natriumorthophosphate. Durch Kondensatorleckagen können unerwünschte Verunreinigungen in das Sekundärwasser gelangen. Das Kühlwasser für den Kondensator ist nicht aufbereitet, je nach Standort des Reaktors wird Fluß-, See- oder Brackwasser verwendet. Selbst wenn durch ein Kondensatorleck nur geringe Mengen an Verunreinigungen in den Sekundärkreis eindringen, besteht die Gefahr, daß sie sich im Dampferzeuger örtlich stark anreichern. Besonders gefährdet sind Stellen, wo die Zirkulation des Sekundärwassers gehemmt ist, etwa die Spalte zwischen den Rohren und den Rohrhalteblechen. Dort siedet das Wasser und seine festen Bestandteile konzentrieren sich auf. So bilden sich lokal begrenzt hochkonzentrierte Elektrolytlösungen, in denen sich unter Umständen gefährliche Bestandteile ansammeln.

Korrosionsschäden im Dampferzeugerbetrieb werden immer im Zusammenhang mit Abweichungen von der spezifizierten Wasserchemie erklärt. Die Schadensarten sind, wie bei Korrosionsvorgängen üblich, typisch für eine bestimmte Kombination aus Werkstoff und angreifendem Medium. In der Literatur werden in einer Reihe von Übersichtsartikeln Betriebsschäden an Dampferzeugerrohren beschrieben /1,2,3,5,6/.

Der folgende kurze Überblick, gewonnen aus den zitierten Veröffentlichungen, beschränkt sich auf Korrosionserscheinungen an stehenden Dampferzeugern mit U-Rohren, die die Standardausführung darstellen.

In den frühen Anlagen mit Dampferzeugerberohrungen aus rostfreien Edelstählen führte transkristalline Spannungsrißkorrosion (SpRK) an den Rohren zu Betriebsausfallzeiten. Auslösend für die SpRK wirkten Chloride, die über Kondensatorlecks in den Sekundärkreis eingeschleppt wurden. Weitgehend ausgenommen davon waren je ein kleiner Reaktor in den USA, in Frankreich und in Italien, die bereits seit Ende der sechziger Jahre ohne größere Komplikationen an ihren Dampferzeugern arbeiten. Im allgemeinen aber stellte die chloridinduzierte SpRK ein ernstes Problem dar. Als Abhilfe bot sich der Einsatz von Rohren aus Inconel 600 an. Dieser Werkstoff gilt als immun gegen diese Schadensform /7/. Trotzdem wurden an Inconel-Rohren Spannungskorrosionsrisse festgestellt, allerdings ausgelöst durch freie Lauge. In Kreisläufen, in denen die Schäden auftraten, dienten Phosphate als Konditionierungsmittel. Die OH^--Ionen entstanden entweder während der Fällungsreaktion von Phosphaten bei lokalem Sieden allein oder im Zusammenwirken mit Verunreinigungen aus Kondensatorleckagen.

Das Ausfallen fester Verbindungen aus phosphatalkalisiertem Sekundärwasser führte zu Schlammablagerungen auf dem Rohrboden der Dampferzeuger, die eine Höhe von bis zu 30 cm erreichen können. Im Bereich der Schlammablagerungen ist das Auftreten saurer Phosphatlösungen hoher Konzentration möglich, die für einen gleichmäßigen Abtrag an den Rohren verantwortlich sind. Diese Form der Korrosion wird mit dem englischen Namen "wastage" bezeichnet. Betroffen davon waren Berohrungen aus Inconel 600 und Incoloy 800.

Laugen-SpRK und wastage veranlaßten die Hersteller, in vielen Anlagen zur flüchtigen Alkalisierung überzugehen. Siedet aber das Wasser lokal, geht das Konditionierungsmittel in die Dampfphase über und verliert seine Wirksamkeit. Bei gleichzeitiger

Anwesenheit von Chloridverunreinigungen entstehen saure Lösungen, die Chlorionen enthalten. In ihnen korrodieren Kohlenstoffstähle, die lange Zeit bevorzugten Konstruktionswerkstoffe für Haltebleche, schnell unter Ausbildung dicker Magnetitschichten. Der Ringspalt zwischen Rohr und Blech als besonders gefährdeter Bereich für örtliches Sieden wächst soweit mit Magnetit zu, daß das Rohr konzentrisch gequetscht und sein Querschnitt durch plastische Verformung der Rohrwand vermindert wird. Diese Erscheinung nennt man gemeinhin "denting". Eine mögliche Folge davon ist von der Primärseite ausgehende SpRK am Rohr.

Ende der siebziger Jahre wurde in Dampferzeugern, die lange zuvor von Feststoff- auf flüchtige Alkalisierung umgestellt worden waren, interkristalline Korrosion (IK) an Rohren aus Inconel 600 beobachtet. Als Verursacher gilt hochkonzentrierte Lauge. Sie entstammt Phosphatresten, die in fester Form im Spalt zwischen Rohr und Halteblech zurückgeblieben waren. Die Eindringgeschwindigkeit der IK war sehr langsam, so daß die Schäden erst mit zeitlicher Verzögerung zutage traten.

In letzter Zeit hatten einige Anlagen Betriebsausfälle, da ihre Dampferzeugerberohrung aus Inconel 600 Lochfraß erlitt. Massive Lecks in den mit See- oder Brackwasser betriebenen Kondensatoren waren die Ursache. Durch sie drangen Chloride und Sulfate ein, ebenso wie Oxidationsmittel. Im Zusammenwirken dieser Verunreinigungen sieht man die Ursache der Lochkorrosion.

Die kanadischen Reaktorhersteller machten lange Zeit gute Erfahrungen mit Monel 400 als Dampferzeugerrohrwerkstoff, auch bei massiven Chlorideinbrüchen in das Sekundärwasser. Neuere Anlagen beinhalten aufgrund geänderter Betriebsbedingungen aber mehr O_2 im Sekundärkreiswasser als die alten. In Anwesenheit der erhöhten Menge an Sauerstoff vergrößert sich die Korrosionsgeschwindigkeit von Monel 400 um den Faktor 10 und wird untragbar hoch /8/. Dies führte zum Ersatz von Monel 400 durch Incoloy 800.

3. Ergebnisse aus Laboruntersuchungen an austenitischen Fe-Cr-Ni- und Ni-Basislegierungen in wäßrigen Lösungen hoher Temperaturen und Drücke

3.1 Elektrodenverhalten

Korrosionsvorgänge an metallischen Werkstoffen in wäßrigen Lösungen sind elektrochemische Prozesse. Um eine Vorhersage treffen zu können, wie ein Material sich in einem gegebenen Medium verhält, ist die Kenntnis seiner Stromdichte-Potentialkurve (SPK) nützlich. An ihr läßt sich möglicherweise ablesen, unter welchen Bedingungen der Werkstoff aktiv korrodiert und ob schützende Deckschichten ausgebildet werden. Die Literatur berichtet über eine Vielzahl von SPK an austenitischen Fe-Cr-Ni- und Ni-Basislegierungen, gemessen bei Temperaturen oberhalb 100 °C /9-30/. Die Versuche wurden am amerikanischen 18-10 Cr-Ni-Stahl AISI 304, in selteneren Fällen an ihm entsprechenden Stählen mit Normbezeichnungen anderer Länder sowie an Inconel 600 und Incoloy 800 durchgeführt. Der überwiegende Teil der Ergebnisse stammt aus Untersuchungen bei 250 °C und dem Temperaturbereich zwischen 290 °C und 315 °C. Die Zusammensetzung der Versuchslösungen reicht von verdünnter Schwefelsäure über neutrale Natriumsulfat- und Boratlösungen bis zu konzentrierten, reinen Laugen. Einige Messungen fanden auch in Phosphatlösungen statt. Die SPK wurden fast ausnahmslos potentiokinetisch ermittelt. Die folgende Zusammenfassung versucht, aus den zugänglichen Ergebnissen einige grundsätzliche Züge des Elektrodenverhaltens herauszuarbeiten.

In verdünnten sauren Sulfatlösungen vom pH-Wert 2,5 und 3 /9/ zeigt der anodische Ast der SPK des AISI 304 bei 290 °C zwei Stromdichtemaxima: Eines schließt sich unmittelbar an den Stromnulldurchgang an und kennzeichnet den aktiv/passiv Übergang. Das zweite beendet den Passivbereich. In ihm kommt das chromtranspassive Verhalten des Stahls zum Ausdruck. Nach dem darauf folgenden Sekundärpassivbereich mündet die Stromdichte in einem Steilanstieg, den die anodische Sauerstoffentwicklung hervorruft. Die Kurve von Inconel 600 hat unter den-

selben Versuchsbedingungen bis zum Einsetzen der Chromtranspassivität weitgehend die gleiche Gestalt. Es fehlt aber ein Sekundärpassivbereich. Die Ni-Basislegierung kann bei positiveren Potentialen keine schützende Deckschicht mehr ausbilden. Wird der pH-Wert der Lösung erhöht, nimmt die maximale Aktivstromdichte an beiden Werkstoffen ab. In neutralem Na_2SO_4 von 290 °C sind sowohl der Edelstahl als auch Inconel 600 spontan passiv und beide besitzen die Fähigkeit zur Bildung von Sekundärpassivschichten /10/.

Die bisher beschriebenen SPK stammen aus Untersuchungen in weitgehend sauerstofffreien Lösungen. Es fehlt eine Angabe über die Potentialvorschubgeschwindigkeit. Sauerstoffgehalt der Lösung und Polarisationsgeschwindigkeit sind aber offenbar verantwortlich dafür, ob der Werkstoff nach seiner SPK beurteilt spontan passiv erscheint oder nicht. Wird der Edelstahl AISI 304 nämlich in Natriumsulfat ohne O_2 bei 290 °C schnell polarisiert (100 bzw. 300 mV/min) /11,12/, so beobachtet man einen aktiv/passiv Übergang. Enthält die Lösung Sauerstoff, fehlt er, und das Potential des Stromnulldurchgangs liegt knapp unterhalb der Chromtranspassivität.

Widersprüchlich sind die Angaben in Bezug auf spontane Passivierung von Inconel 600 in stark verdünnter, O_2-freier Na_2SO_4-Lösung bei 300 °C. Einmal mündet die anodische Stromdichte nach dem Nulldurchgang in ein Plateau /13/, im anderen Falle /14/ beschreibt sie ein ausgeprägtes Maximum unter fast identischen Polarisationsbedingungen (6 bzw. 5 mV/min).

Zum Einfluß der Potentialvorschubgeschwindigkeit auf die Form der SPK gibt es eine systematische Untersuchung am deutschen 18-10 Cr-Ni-Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 in leicht alkalischer Phosphatlösung (pH 7,8) bei 300 °C /15/. Die Elektroden wurden mit Geschwindigkeiten zwischen 3000 und 10 mV/min polarisiert. Bei allen Versuchen blieb die Kurvenform mit einem aktiven, das manchmal in zwei Peaks aufgespalten ist, und einem transpassiven Maximum erhalten. Eine langsamere Polarisationsgeschwindigkeit bewirkt lediglich eine Verkleinerung der anodischen Peak- und Plateaustromdichten.

Diese Beobachtungen wurden auch am AISI 304, an Inconel 600 und Incoloy 800 in neutralen, stark verdünnten Natriumsulfatlösungen ohne O_2 bei 300 °C gemacht /13,14/.

Der Edelstahl AISI 304, Inconel 600 und Incoloy 800 sind ihren SPK zufolge in 2,5 N NaOH bei 290 °C aktiv und passivieren sich bei anodischer Polarisation /16,17/. Ausgeprägte transpassive Maxima gibt es nicht. Inconel 600 zeigt dieses Verhalten in der nämlichen Lösung auch bei 315 °C /18/. Kurven an den betrachteten Werkstoffen, die bei 290 °C in 0,25 N und 17,5 N NaOH gemessen wurden, unterscheiden sich im wesentlichen in der Höhe der anodischen Stromdichten. Die stärker konzentrierte Lauge ist aggressiver, denn sie ruft unabhängig vom Elektrodenmaterial sowohl höhere Aktiv- als auch Passivstromdichten hervor /19/.

Aus diesem kurzen Überblick geht hervor, daß austenitische Fe-Cr-Ni- und Ni-Basislegierungen bei Temperaturen um 300 °C in sauren und hochalkalischen Lösungen SPK besitzen, an denen sich aktiv/passiv Übergänge andeuten. Mittlere pH-Werte und die Anwesenheit gelösten Sauerstoffs fördern die Neigung zur spontanen Passivität. Diese Befunde behalten auch im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 250 °C ihre Gültigkeit /11, 20-25/. Steigende Temperatur bewirkt unter sonst gleichen Verhältnissen eine Erhöhung der anodischen Stromdichten bei weitgehend gleichbleibender Kurvenform /11,19,22,24,26,27/.

3.2 Einfluß der Legierungselemente auf das Elektrodenverhalten

In welcher Weise Chrom auf das Elektrodenverhalten von Fe-Cr-Ni- und Ni-Basislegierungen wirkt, verdeutlichen SPK von Laborwerkstoffen der Zusammensetzung Fe-10Ni-xCr bzw. Ni-8Fe-yCr ($8 \leq x \leq 15$ Gew.-%, $5 \leq y \leq 12$ Gew.-%) /6/. In sauren Sulfatlösungen vom pH-Wert kleiner oder gleich 3 lassen sich Eisenbasislegierungen mit weniger als 12,5 % Chrom bei 290 °C nicht mehr passivieren /9,10,28/. Bei pH 4 genügen bereits 10 % Cr, um Passivität zu erzeugen. Die SPK der Legierung Fe-10Ni-10Cr unterscheidet sich von der des AISI 304 dann nur durch leicht höhere anodische Stromdichten /28/. Ein gleiches Ergebnis

wird bei 290 °C in 0,01 N Na_2SO_4 berichtet /12/. Die Laborlegierungen auf Nickelbasis bilden bei pH 3 ab 10 % Cr Deckschichten aus, die allerdings mit hoher Geschwindigkeit in Lösung gehen.

Am freien, aktiven Korrosionspotential wirkt sich Chrom günstig auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei 290 °C aus /10,28/. Der Abtrag an den Laborlegierungen auf Eisen- und Nickelbasis sinkt in Sulfatlösungen gleichen pH-Werts mit zunehmendem Chromzuschlag. Der Gewichtsverlust nimmt bis 12 % Chrom schwach, darüber deutlich ab. Legierungen mit weniger als 12 % Chrom korrodieren schneller, wenn der pH-Wert der Lösung herabgesetzt wird. Liegt der Chromgehalt oberhalb 12 %, wird dieser pH-Einfluß gemildert. Chrom als Zuschlagsmetall fördert also in sauren bis neutralen Medien die Passivierung und senkt die Geschwindigkeit der aktiven Auflösung.

Auf den Korngrenzen von Fe-Cr-Ni- und Ni-Cr-Fe-Legierungen scheiden sich bei einer Wärmebehandlung zwischen 500 °C und 850 °C chromreiche Sonderkarbide aus. Die Karbidbildung kann dazu führen, daß ein korngrenzennaher Saum an Chrom verarmt, während das Innere der Körner seinen ursprünglichen Chromgehalt nahezu beibehält. Korrodieren die chromverarmten Säume schneller als die Kornflächen, erleidet der Werkstoff interkristalline Korrosion (IK), und man bezeichnet seinen Wärmebehandlungszustand als sensibilisiert. Sinkt in den Säumen die Chromkonzentration unter 12,5 %, so sind sie in sauren Sulfatlösungen bei 290 °C nicht mehr passivierbar, wie die Messungen an den Laborlegierungen aufzeigten. Folgerichtig erleidet sensibilisierter AISI 304 dann IK /10,28/.

In reinen Laugen bei hohen Temperaturen beeinflußt Nickel das Elektrodenverhalten. Die SPK von Legierungen der Zusammensetzung Fe-17Cr-xNi ($0 \leq x \leq 75,5$ Gew.-%), aufgenommen in 0.1 N LiOH bei 250 °C, zeigen, daß mit zunehmendem Nickelanteil im Material die Höhe des transpassiven Maximums abnimmt /29/. Aus einem Vergleich der SPK von AISI 304, Inconel 600 und Incoloy 800 geht hervor, daß in 0,25 N und 17,5 N NaOH bei

Temperaturen zwischen 150 °C und 290 °C eine höhere Nickelkonzentration im Werkstoff immer niedrigere Aktiv- und Passivstromdichten zur Folge hat /19/.

3.3 Spannungsrißkorrosion

Spannungsrißkorrosion (SpRK) bezeichnet allgemein die Schädigung eines Werkstücks durch Ausbreitung von Rissen, wenn Korrosion und mechanische Zugspannung gleichzeitig einwirken. Die Risse wachsen senkrecht zur Zugrichtung, verlaufen durch die Körner (transkristalline SpRK) oder längs der Korngrenzen (interkristalline SpRK) und führen zu makroskopisch verformungsarmen Brüchen. Rißbildung und -wachstum werden nicht allein vom Werkstoffzustand und von den Spannungsverhältnissen am Rißgrund bestimmt. Entscheidende Bedeutung haben auch die Elektrolytlösung und das Elektrodenpotential an der Rißspitze /30/.
Die Parameter im Rißspitzenbereich hängen ab von der Werkstoffzusammensetzung und dem Wärmebehandlungszustand, von Art und Höhe der mechanischen Belastung, vom Elektrodenpotential an der Probenoberfläche und von der Lösung außerhalb des Risses.

Das Zusammenwirken dieser makroskopischen Einflußgrößen wird am Verhalten der Edelstähle vom Typ 18-10 Cr-Ni in vollentsalztem Hochtemperaturwasser von 290 °C deutlich. In außenstromlosen Versuchen unter konstanter Last sind sie anfällig gegen interkristalline SpRK, wenn sie sensibilisiert wurden, das Wasser gelösten Sauerstoff in einer Mindestmenge von 0,2 ppm enthält und die mechanische Belastung die Streckgrenze bei der Versuchstemperatur übersteigt /31-34/. Diese drei Voraussetzungen müssen gleichzeitig eintreffen. Bei weniger als 0,1 ppm O_2 im Wasser sind die Stähle immun. Die Sauerstoffkonzentration legt das Ruhepotential der Proben fest /32/. Somit existiert ein unteres Grenzpotential und in der Streckgrenze eine untere Grenzspannung für die Auslösung interkristalliner SpRK. In Versuchen mit konstanter, hinreichend langsamer Dehngeschwindigkeit bricht der sensibilisierte AISI 304 auch in Wasser mit weniger als 0,1 ppm O_2, dann jedoch transkristallin /33/. Transkristalline SpRK ist außerdem möglich an lösungsgeglühten Stählen. Neben O_2 ist dazu aber entweder die Anwesen-

heit von Chlorionen oder eine Kaltverformung der Proben nach der Lösungsglühung von mehr als 10 % erforderlich /34/.

Höher nickelhaltige Legierungen erleiden in reinem Hochtemperaturwasser ebenfalls interkristalline SpRK /31,35/. Im Unterschied zu den Stählen benötigen Rißbildung und -ausbreitung wesentlich mehr Zeit. Davon abgesehen verhält sich Incoloy 800 wie der Stahl AISI 304. Inconel 600 besitzt zwar eine untere Grenzspannung, die wieder gleichzusetzen ist mit der Streckgrenze, zum Auslösen von SpRK genügt aber, auch in Versuchen unter konstanter Last, bereits sauerstofffreies Wasser. Eine Lösungsglühung macht den Nickelbasiswerkstoff, anders als die Stähle und Incoloy 800, nicht immun. Seine Beständigkeit wird verbessert, wenn er bei 700 °C über längere Zeiten, typischerweise zwischen 15 und 24 h, geglüht wird, allerdings nur, wenn er um die 0,04 % Kohlenstoff enthält.

Im Vergleich zu den Verhältnissen in Reinstwasser sind die Befunde zur SpRK in Laugen zwischen 290 °C und 350 °C weniger übersichtlich /34/. Beim Großteil der Untersuchungen wurden die Materialien im Anlieferungszustand ohne weitere gezielte Wärmebehandlung benutzt. In 2,5 N NaOH bei 290 °C gibt es an solchen Proben aus AISI 304, Incoloy 800 und Inconel 600 eine eindeutige Abhängigkeit der SpRK-Empfindlichkeit vom Elektrodenpotential /17/. Inconel 600 erleidet interkristalline SpRK ausschließlich im Übergangsbereich aktiv/passiv. Der Edelstahl AISI 304 bricht in seinem gesamten Aktivbereich gemischt trans- und interkristallin. An Incoloy 800 gibt es zwei SpRK-anfällige Potentialbereiche. In seinem Aktivbereich ist der Rißverlauf trans-, im Übergangsgebiet passiv/transpassiv interkristallin. Diese Ergebnisse wurden übereinstimmend an Proben unter konstanter Last und konstanter Dehngeschwindigkeit ermittelt. In einer Serie von außenstromlosen Versuchen /36/ zum SpRK-Verhalten des molybdänhaltigen 18-10 Cr-Ni-Stahls AISI 316, von Incoloy 800 und Inconel 600 in O_2-freier Natronlauge bei 350 °C mit unterschiedlichen OH^--Konzentrationen wurde gefunden, daß der rostfreie Stahl und Incoloy 800 eine kritische unter Grenzspannung der SpRK besitzen. Sie ist abhängig von der Laugenkonzentration. Incoloy 800 ist bis zu 2,5 N Na OH weitgehend beständig, auch bei Belastung ober-

halb der Streckgrenze. In 12,5 N NaOH bricht es schnell, selbst wenn es im elastischen Bereich belastet wird. Der Rißverlauf ist dann teils inter-, teils transkristallin. Für den Edelstahl AISI 316 liegt die Grenzspannung für interkristalline SpRK in 0,1 N NaOH bei 67 % der Streckgrenze. Höhere OH^--Konzentrationen verschieben die Schwelle nach unten. Inconel 600 erwies sich in der zitierten Arbeit /36/ immer als anfällig gegen interkristalline SpRK, auch in 0,1 N NaOH und bei einer Belastung, die der Hälfte der Fließspannung entspricht. Ähnlich wie in Reinstwasser kann seine Beständigkeit, zumindest in 2,5 N NaOH, durch eine etwa 20-stündige Glühung bei 700 °C verbessert werden /37,38/. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in Laugen von Konzentrationen zwischen 2,5 N und 22,5 N im Temperaturbereich zwischen 280 °C und 350 °C Fe-Cr-Ni- und Ni-Cr-Fe-Legierungen immer durch SpRK gefährdet sind. Legierungen mit höheren Ni-Gehalten sind unter diesen Bedingungen häufig wegen ihrer längeren Standzeiten beständiger als 18-10 Cr-Ni-Stähle /39/.

Als Ansatzpunkt für die Beschreibung der Vorgänge, die zur SpRK von austenitischen rostfreien Werkstoffen auf Eisen- oder Nickelbasis in wäßrigen Lösungen von hohen Temperaturen und Drücken führen, wird im allgemeinen ein elektrochemisches Modell herangezogen /31,40/. Danach kommen Rißbildung und -wachstum durch aktive Auflösung depassivierter Gleitstufen zustande. Voraussetzung ist, daß die Werkstoffoberfläche mit einer Deckschicht überzogen ist, die sie vor dem Angriff der umgebenden Lösung schützt. Aus der Oberfläche treten, bedingt durch plastische Verformung, Gleitstufen aus. Übersteigt deren Höhe die Dicke der Schicht, hat die Lösung Zutritt zu einem ungeschützten Oberflächenbereich, der aktiv korrodiert wird. Gleichzeitig bildet sich die Deckschicht zurück. Ein weiterer Gleitprozeß läßt den Vorgang von neuem beginnen. Ob ein Riß entstehen oder weiterwachsen kann, hängt im wesentlichen davon ab, wie schnell die Deckschicht nach der Verletzung auf der entpassivierten Gleitstufe wieder aufwächst /40,41/. Heilt die Schicht zu langsam aus, geht viel Metall in Lösung, und es entsteht ein grabenartiger Korrosionsangriff. Ist die Schichtrückbildung zu schnell, fällt der irreversible Metall-

verlust zu gering aus, als daß ein Riß entstehen oder weiterwachsen könnte. Damit SpRK möglich wird, muß gerade soviel Metall in Lösung gehen, daß die beiden genannten Fälle nicht eintreten können. Genauere Betrachtungen der Bedingungen, die zum Rißfortschritt führen, beziehen die Abgleitgeschwindigkeit an der Rißspitze mit ein /42,43/. Sie bestimmt den Zeitraum, der zwischen zwei Abgleitereignissen für aktive Auflösung und die Schichtrückbildung zur Verfügung steht, und in dem zur Rißausbreitung wiederum eine Mindestmenge an Metall in Lösung gehen muß.

Auf der Grundlage dieser Modellvorstellungen lassen sich Potentialbereiche angeben, in denen an einem System Werkstoff/Elektrolytlösung SpRK unter Umständen auftreten kann. Da der Geschwindigkeit der Deckschichtbildung entscheidende Bedeutung zufällt, sollten die Übergangsbereiche aktiv/passiv und passiv/transpassiv, in denen die Schicht von vorneherein eine verminderte Stabilität aufweist, gefährdet sein /44-46/. Häufig tritt ein Aktivbereich in quasistationären SPK nicht auf. Werden sie jedoch mit schnellerem Potentialvorschub gemessen, wird er erkennbar. In solchen Fällen wird vermutet, daß dort, wo die quasistationären und schnell aufgenommen SPK sich am meisten unterscheiden, SpRK-anfällige Potentialbereiche sind /44/. Schließlich bietet noch die Messung des Strom-Zeit-Verlaufes während der Passivierung künstlich aktivierter Proben die Möglichkeit, die Repassivierungsgeschwindigkeit und die zur Ausbildung der Passivschicht nötige Ladung zu bestimmen und daraus Schlüsse auf SpRK-empfindliche Potentialbereiche zu ziehen /41,44/. In jedem Fall muß aber der Verdacht auf SpRK durch geeignete Versuche unter mechanischer Belastung bestätigt werden.

Unberücksichtigt blieb bisher, daß die Zusammensetzung der Lösung im Riß und das Elektrodenpotential am Rißgrund, wenigstens bei hinreichender Rißtiefe, anders sind als an der Oberfläche außerhalb des Risses, in der sogenannten Hauptlösung /44/. In der elektrochemischen Modellvorstellung ist gerade die Deckschichtbildungsgeschwindigkeit an der Rißspitze, also in der Rißlösung, und beim dort herrschenden Elektrodenpotential interessant. Für eine Berechnung der Rißgeschwindig-

keit ist die Auflösungsgeschwindigkeit des aktiven Metalls in der Rißlösung nötig. Soll die Gefährdung eines Werkstoffes gegen SpRK in einem Medium abgeschätzt werden, so kann es durchaus nicht genügen, die wichtigsten elektrochemischen Daten im Medium selbst zu kennen. Die Art, wie es sich in einem Gebiet, das durch seine Geometrie einen Stoffaustausch behindert, unter Stromfluß verändern kann, muß in die Überlegungen mit einbezogen werden.

3.4 Untersuchungen in Phosphatlösungen von hohen Temperaturen und Drücken und Ziel der Arbeit

Elektrochemische Messungen an Dampferzeugerrohrwerkstoffen in Phosphatlösungen unter Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen sind spärlich. Neben der bereits früher zitierten systematischen Untersuchung zum Einfluß der Potentialvorschubgeschwindigkeit auf die Form der SPK des austenitischen 18-10 Cr-Ni-Stahls mit der deutschen Werkstoffnummer 1.4301 in einer 0,4 molaren Natriumphosphatlösung von pH 7,8 bei 300 °C ist in der gleichen Arbeit auch die zugehörige stationäre SPK angegeben /15/. Die anodischen Stromdichten sind jedoch nicht verläßlich, da sich während der Messung Spaltkorrosion an der Versuchselektrode störend bemerkbar machte. Es deutet sich aber an, daß der Stahl unter stationären Bedingungen spontan passiv sein könnte.

In konzentrierten Natriumphosphatlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung werden an Inconel 600 bei 250 °C Widerstandsgeraden als anodische Äste der SpRK berichtet /47/. An anderer Stelle wurde am selben Werkstoff bei der nämlichen Temperatur in NaH_2PO_4-Lösung eine Kurve mit einem aktiven und einem transpassiven Maximum gefunden. Dagegen ist Inconel 600 in Lösungen von Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 spontan passiv /48/.

In reinem Wasser mit 50 ppm Phosphatzusatz in Form von NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 ließen sich weder Inconel 600 noch der Stahl AISI 304 bei 250 °C passivieren, unabhängig davon, welches Natriumphosphat zudotiert wurde /49/. Einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß der Ohm'sche Spannungsabfall in der Lösung

zwischen Meß- und Bezugselektrode weder während der Messung noch in den Kurven kompensiert wurde.

Außenstromlose Versuche zeigten, daß wäßrige Lösungen von Natriumorthophosphaten bei 320 °C und 350 °C an Inconel 600 und Incoloy 800 abtragende Korrosion hervorrufen. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird erhöht durch hohe Phosphatgehalte und niedrige pH-Werte /50,51/. Zusätzlich erleiden Proben aus Inconel 600 ohne gezielte Wärmebehandlung in Na_3PO_4-Lösungen bei 310 °C IK. Incoloy 800 ist unter den gleichen Bedingungen eindeutig weniger IK-anfällig /51/. Eine Langzeitglühung bei 400 °C (1000 h und 10 000 h) hat bei Incoloy 800 keinen Einfluß auf die IK-Anfälligkeit. Inconel 600 ist im Anschluß an eine solche Wärmebehandlung beständiger gegen IK /52/.

Außer wäßrigen Lösungen von Orthophosphaten können auch Niederschläge kondensierter Poly- und Metaphosphate, entstanden durch Ausfällung aus den Orthophosphatlösungen, Metalle, insbesondere Nickel, angreifen. Inconel 600 wird daher möglicherweise von ihnen korrodiert /53/.

Inconel 600 und Incoloy 800, beide Werkstoffe außenstromlos geprüft im Anlieferungszustand, sind anfällig gegen interkristalline SpRK in Na_3PO_4-Lösung bei 350 °C. Incoloy 800 ist allerdings weniger empfindlich als Inconel 600 /51/. Die bereits oben erwähnte Langzeitglühung bei 400 °C verbessert die SpRK-Beständigkeit von Inconel 600. Incoloy 800 bleibt unbeeinflußt /52/.
Andernorts wird von oberflächlichen Anrissen am lösungsgeglühten Edelstahl 1.4301 in Na_2HPO_4-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen bei 275 °C berichtet, die in Versuchen beim Ruhepotential auftraten. Auch in potentiostatisch kontrollierten SpRK-Experimenten bei 300 °C in 0,4 molarer Natriumphosphatlösung vom pH 7,8 sind im Passivbereich Risse aufgetreten /15/.

Der kurze Überblick zeigt, daß trotz der Häufigkeit, mit der im Dampferzeugerbetrieb Phosphate als Schadensverursacher angesehen werden, in Phosphatlösungen um 300 °C, verglichen mit anderen Medien, wenige veröffentlichte Untersuchungen durchgeführt wurden. Der Großteil der publizierten Ergebnisse stammt aus außenstromlosen Messungen, die keine grundsätzlichen Einsichten in das Elektroden- und damit verbundene Korrosionsverhalten liefern können. Im Rahmen der bekannten elektrochemischen Untersuchungen fehlen sichere Aussagen bei stationären Polarisationsbedingungen.

Auch Aussagen zum SpRK-Verhalten wurden zum Großteil aus Experimenten unter freien Korrosionsbedingungen gewonnen. Lediglich in einer Arbeit /53/ wird von potentiostatisch kontrollierten Versuchen, allerdings bei nur drei Prüfpotentialen, berichtet. Die dabei teilweise gefundenen Oberflächenverletzungen sind zudem nicht zweifelsfrei als Risse zu deuten.

Aus der vorausgegangenen Diskussion lassen sich die Ziele der eigenen Arbeit wie folgt formulieren: Das Elektrodenverhalten von Dampferzeugerrohrwerkstoffen in Orthophosphatlösungen von hohen Temperaturen und Drücken soll systematisch untersucht werden. Besonderes Augenmerk ist dabei auf stationäre und quasistationäre Polarisationsbedingungen zu richten. Wegen der angesprochenen Aggressivität und der vergleichsweise einfachen Durchführbarkeit elektrochemischer Messungen beschränken sich die Untersuchungen auf Experimente in Lösungen mit hohen Phosphatgehalten. Korrosion durch feste Verbindungen wird dagegen nicht betrachtet. Zudem soll ein Beitrag zur Erweiterung des Kenntnisstandes auf dem Gebiet der SpRK geleistet werden.

4. Experimentelles

4.1 Versuchslösungen

Die Ausbildung gesättigter Phosphatlösungen im Dampferzeuger wird dadurch erleichtert, daß bei Na_3PO_4 ab 180 °C, bei Na_2HPO_4 ab 240 °C mit steigender Temperatur abnehmende Mengen dieser Stoffe in Wasser löslich sind /4, 54/. Aus Na_2HPO_4 fallen dabei die bereits früher erwähnten kondensierten Verbindungen aus /53/. Die Zusammensetzung gesättigter Lösungen und des ausgefallenen Bodenkörpers in Abhängigkeit von der Art der bei Raumtemperatur gelösten Phosphate untersuchten Panson et al. /54/ bei 300 °C. Als wichtiger Parameter erwies sich das anfängliche Na/P-Molverhältnis, das häufig in abgekürzter Schreibweise als r-Wert bezeichnet wird. Alle Lösungen waren so eingestellt, daß sie bei Raumtemperatur untersättigt, bei 300 °C übersättigt vorlagen. Bei einer Lösung mit einem r-Wert bei Raumtemperatur von 2,85 bleibt dieses Na/P-Verhältnis bei 300 °C sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase erhalten, und man nennt diese Zusammensetzung kongruent. Ausgangslösungen mit r-Werten oberhalb der kongruenten Zusammensetzung scheiden bei 300 °C Niederschläge aus, deren Na/P-Werte immer kleiner sind als die der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten. Dies ist nur möglich, wenn in den Lösungen freie Natronlauge gebildet wird. Bei Ausgangswerten von r zwischen 2,85 und 2,13 ist der r-Wert der flüssigen Phase bei 300 °C invariant und beträgt 2,13. Die Na/P-Molverhältnisse der Niederschläge sind immer größer als 2,13 und mit der Ausgangszusammensetzung veränderlich. Offenbar fällt ein heterogenes Phasengemisch aus. Unterhalb von 2,13 wird eine zweite invariante Lösungszusammensetzung mit r = 1,6 vermutet. Eine solche Lösung reagiert bereits sauer. Im Dampferzeuger ist aber die Anwesenheit weder von freier Natronlauge noch von sauren Elektrolytlösungen erwünscht. Die Wasserspezifikationen sehen daher, abhängig vom Hersteller, r-Werte zwischen 2,2 und 2,6 für das Sekundärkreiswasser vor /4, 6/. Um die Metallabgaberaten möglichst gering zu halten, ist ein

pH-Wert von etwa 7 bei 300 °C am günstigsten. Ihn erreicht man durch Phosphatdotierung im angegebenen r-Bereich, wenn die Phosphatkonzentration spezifikationsgemäß zwischen 2 und 80 ppm liegt /4/. Man erzielt damit bei Raumtemperatur pH-Werte zwischen 8,8 und 9,6 /6/.

Die Versuchlösungen, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, weichen von den Spezifikationen ab. Aus den bereits genannten Gründen sollten sie konzentriert, aber bei 300 °C noch untersättigt sein. Ein pH-Wert von etwa 7 kann in konzentrierten Phosphatlösungen bei Raumtemperatur nur durch ein Puffergemisch aus Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 eingestellt werden /55/. Pessall, Dunlap und Feldmann /50/ fanden in ramanspektroskopischen Untersuchungen, daß sich weder das $H_2PO_4^-$ - noch das HPO_4^{2-}-Ion verändern, wenn sie in wäßrigen Lösungen der Natriumorthophosphate auf 320 °C erwärmt werden. Ein Phosphatpuffer sollte also auch im Temperaturbereich um 300 °C seine puffernde Wirkung behalten und einen pH-Wert in der Nähe von 7 einstellen. Daher wurde eine Lösung mit dem r-Wert 1,9 ausgewählt. Zur Simulation des Vorliegens saurer oder alkalischer Bedingungen dienten NaH_2PO_4und Na_3PO_4. Die Daten der Versuchslösungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Phosphatkonzentrationen liegen alle unterhalb der Löslichkeitsgrenze bei 300 °C /50/.

TABELLE 1: Versuchslösungen

Zusammensetzung	Na/P = r	Gesamtphosphat (Mol/l)	pH bei Raumtemperatur
NaH_2PO_4	1	2	4,3
NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4	1,9	0,4	7,8
Na_3PO_4	3	0,15	13

4.2 Versuchswerkstoffe

In den Versuchen kamen die typischen Dampferzeugerrohrwerkstoffe Inconel 600, Incoloy 800 und ein rostfreier Edelstahl zum Einsatz. Tabelle 2 zeigt die DIN-Bezeichnungen, Handelsnamen, Hersteller und die entsprechende amerikanische Norm, unter der die Materialien bekannt sind.

TABELLE 2: Werkstoff-Vergleichstabelle

Stoff-Nr. nach DIN 17007	Kurzname nach DIN 17006	Hersteller	Handelsname bez. Werkstoffgruppe	US-Normbezeichnung
1.4301	X5CrNi18 9	Stahlwerke Südwestfalen	austenitischer Edelstahl	AISI 304
1.4876	X10NiCrAlTi 3220	Wiggin and Company Ltd.	Incoloy 800	ASTM B 40 B 407
2.4816	NiCr15Fe	Wiggin and Company Ltd.	Inconel 600	ASTM B 168

Die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe nach den Werksanalysen der Hersteller ist in Tabelle 3 aufgeführt. Incoloy 800 besitzt ein Ti/C-Verhältnis von 14,3.

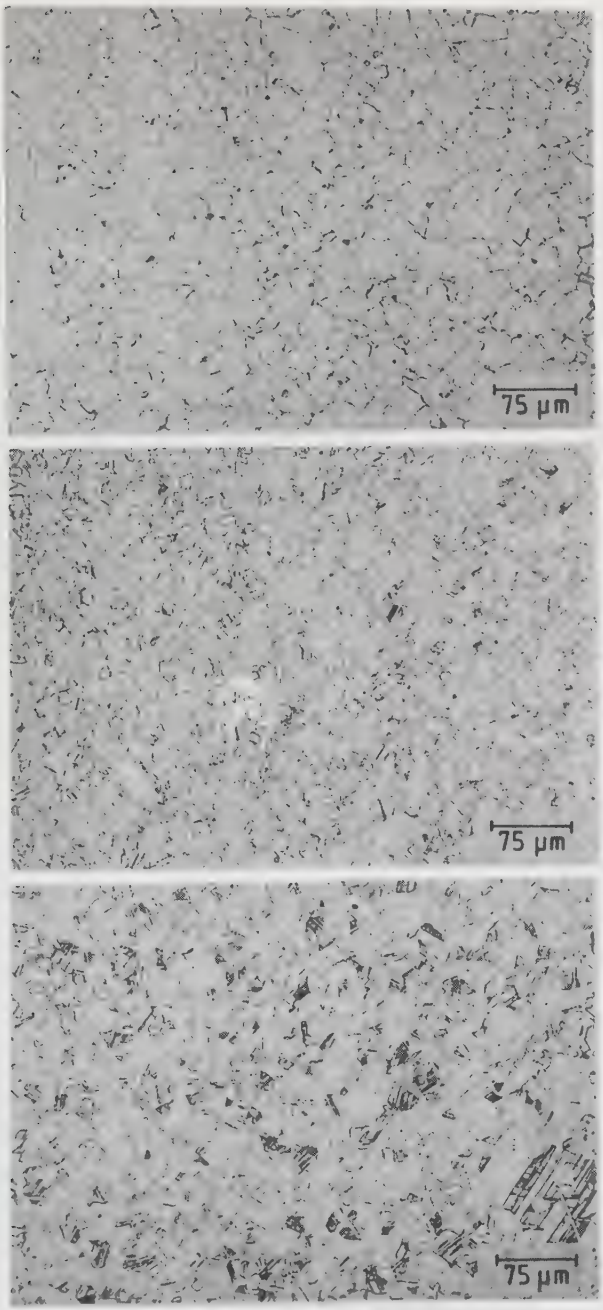


Abb. 1: Gefüge der Versuchslegierungen im Anlieferungszustand (geätzt mit heißer V_2A-Beize):
a) Inconel 600
b) Incoloy 800
c) X5CrNi189.

TABELLE 3: Chemische Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe in Gew.-% (Herstelleranalysen)

	Ni	Fe	Cr	C	Si	Mn	Ti	Al	Cu	S
X5CrNi189	11,23	Rest	18,89	0,04	0,60	1,19	-	-	-	0,015
Incoloy 800	31,62	45,45	20,33	0,03	0,39	0,84	0,43	0,30	0,61	0,003
Inconel 600	75,66	8,28	14,45	0,06	0,30	0,30	-	-	0,19	0,004

Tabelle 4 faßt die wichtigsten mechanischen Eigenschaften der Legierungen zusammen. Sie wurden im Zugversuch an Luft bei 300 °C ermittelt /15, 56/. Die Balkenabzugsgeschwindigkeit der Zugmaschine (Instron, Modell 1113/4) betrug 8.10^{-3} mm/s.

TABELLE 4: Mechanische Kenngrößen der Versuchswerkstoffe bei 300 °C /15, 56/

	$R_{Po,2}$ in MPa	R_M in MPa
X5CrNi189	110	140
Incoloy 800	200	520
Inconel 600	220	650

Abb. 1 a - c zeigt die Gefüge der Werkstoffe im Anlieferungszustand. Um bei allen Proben der einzelnen Legierungen den gleichen Gefügezustand herzustellen und Bearbeitungsspannungen abzubauen, wurden sie nach der Herstellung einer gezielten Wärmebehandlung unterzogen. Die Versuchselektroden für elektrochemische Messungen wurden alle lösungsgeglüht. Nach der Lösungsglühung waren die Materialien immun gegen IK. Dies konnte entweder durch konventionelle IK-Prüfungen (Strauß-Test für X5CrNi189 und Incoloy 800 bzw. Streichertest für Inconel 600) nach dem Stahl-Eisen-Prüfblatt 1877 oder durch elektrochemische Tests sichergestellt werden. Ebenso wurde die Sensibilisierung nachgewiesen. Einzelheiten über die IK-Prüfmethoden sind im Anhang zu finden. Die Zugproben aus dem rostfreien Stahl X5CrNi189 wurden wie die Elektroden für Polarisationsexperimente wärmebehandelt, ein Teil zusätzlich sensibilisiert. Die aus

Incoloy 800 wurden ohne Lösungsglühung 24 h bei 700 °C gehalten. Danach zeigen sie im Strauß-Test einen oberflächlichen Korngrenzenangriff, der jedoch weniger als 50 µm tief eindringt (s. Anhang). Nach dem Stahl-Eisen-Prüfblatt sind sie somit als nicht IK-anfällig zu bezeichnen.

Die Gefüge der Werkstoffe nach der Wärmebehandlung sind in den Abb. 2-4 dargestellt. Die Daten dazu sind in Tabelle 5 gegeben.

TABELLE 5: Wärmebehandlung der Versuchswerkstoffe

X5CrNi189	- 1050 °C/30 min im Vakuum/H_2O abgeschreckt - wie oben + 650 °C/24 h im Vakuum/H_2O abgeschreckt (Sensibilisierung)
Incoloy 800	- 980 °C/50 min im Vakuum/H_2O abgeschreckt - 700 °C/24 h im Vakuum/H_2O abgeschreckt
Inconel 600	- 1100 °C/30 min im Vakuum/H_2O abgeschreckt.

Abb. 2:
Gefüge von Inconel 600
0,5 h bei 1100 °C geglüh
(geätzt mit heißer
V2A-Beize)

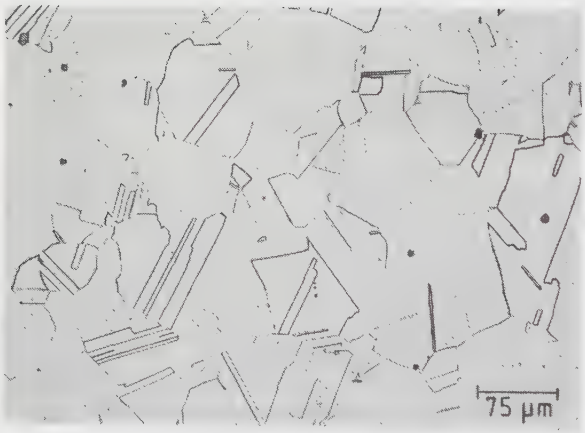
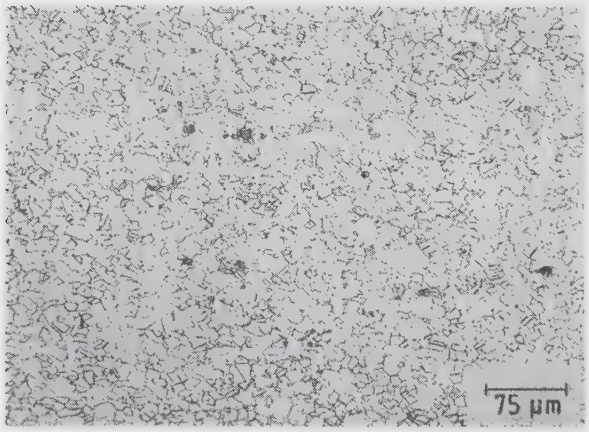


Abb. 3:
Gefüge von Incoloy 800
wärmebehandelt (geätzt
mit heißer V2A-Beize)

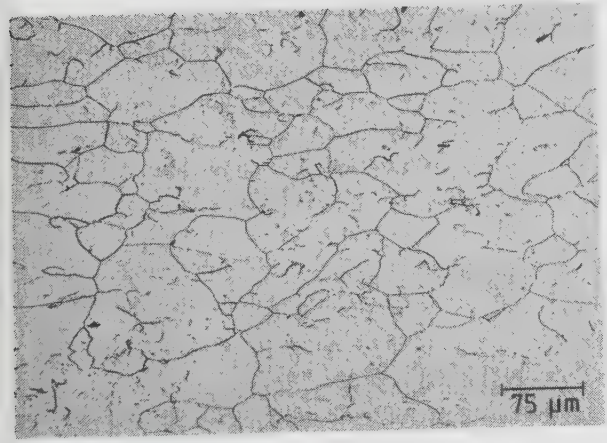
a) 980 °C/50 min



b) 700 °C/24 h

Abb. 4:
Gefüge des X5CrNi189 nach der Wärmebehandlung (geätzt mit heißer V2A-Beize)

a) lösungsgeglüht



b) lösungsgeglüht und sensibilisiert

4.3 Versuchsaufbauten

Eine Autoklavenanlage für elektrochemische Messungen und elektrochemisch kontrollierte SpRK-Experimente bis zu Temperaturen von 300 °C und Drücken von 10 MPa stand schon zu Beginn der Arbeit zur Verfügung. Sie ist in Abb. 5 dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Gesamtapparatur mit allen nötigen Zusätzen wie Stromdurchführungen, Probenhaltern und Belastungseinrichtung wurde bereits andernorts gegeben /15, 27, 57/. Zur Belastung der Zugproben dient ein Faltenbalgzugmechanismus (s. Abb. 5). In den Autoklaveninnenraum ragt ein druckdicht davon abgeschlossener Faltenbalg aus Inconel 600, der über ein Ventil mit Gas gefüllt und entleert werden kann. Am unteren Ende des Balgs ist die Zugprobe ohne elektrisch leitende Verbindung angeschraubt. Wegen der Gegenhalterung am Autoklavendeckel wirkt eine Druckdifferenz zwischen Autoklaveninnenraum und Faltenbalg als mechanische Last auf die Zugprobe. Um eine schlagartige Belastung durchführen zu können, wurde am Gasauslaß des Faltenbalgs ein schnell öffnendes und schließendes Magnetventil (Rapa MV SV 04) angebracht. In den Polarisationsversuchen ohne Last fand nur anfänglich der von Tischner /57/ beschriebene Elektrodenhalter Verwendung. In der Folgezeit wurden einfache Fähnchenproben an einen Platindraht angepunktet. Auf die Punktschweißstelle wurde ein PTFE-Schlauch aufgeschrumpft. Die elektrische Isolierung der Stromzuleitung bis zur Durchführung auf dem Autoklavendeckel besorgte ein PTFE-Isolierschlauch. Dasselbe Verfahren wird in der KWU von Wieling und Mitarbeitern mit Erfolg angewandt. Von dieser Arbeitsgruppe stammte auch als Leihgabe ein Kleinautoklav (Fassungsvermögen 1 l), der für elektrochemische Messungen bei 150 °C und 200 °C benutzt wurde. In Versuchen bei Atmosphärendruck diente ein thermostatisierbares Quickfit-Glasgefäß als Meßzelle.

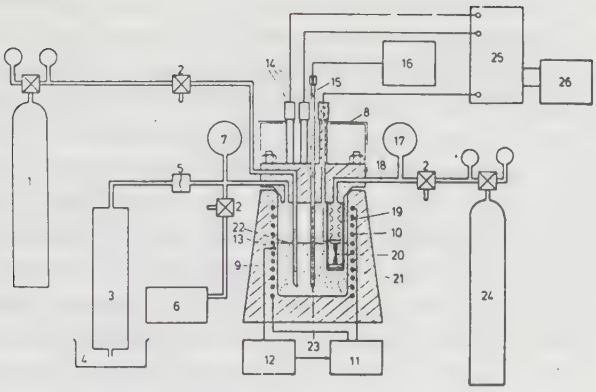


Abb. 5: Autoklavenapparatur für elektrochemische und elektrochemisch kontrollierte SpRK-Versuche bis 300 °C und 10 MPa (nach Tischner /15/)

1. Gasflasche zum Spülen der Versuchslösung
2. Feinregulierventile
3. Überlaufgefäß
4. Auffangwanne
5. Berstscheibe
6. Pumpe
7. Manometer zum Messen des Autoklaveninnendruckes
8. Isolierhaube für Autoklavendeckel
9. Autoklav mit Deckel
10. Heizwicklung
11. Elektronische Regelung
12. Elektronische Regelung
13. Thermoelement zur Regelung der Temperatur am Heizmantel
14. Elektrische Durchführungen
15. Thermoelementrohr
16 Schreiber zur Aufzeichnung der Autoklaveninnentemperatur
17. Manometer zur Messung des Druckes im Faltenbalg
18. Argon-Gaszuführung für den Faltenbalg
19. Faltenbalg
20. Zugprobe
21. Zugprobenhalterung
22. Flüssigkeitsspiegel
23. Thermoelement zur Messung der Autoklaveninnentemperatur
24. Argon-Gasflasche
25. Potentiostat
26. x (t)-Schreiber

SpRK-Experimente unter konstanter Last, wie sie in der eingangs beschriebenen Versuchsanlage möglich sind, haben im wesentlichen zwei Nachteile. Sie sind ziemlich zeitaufwendig. Zudem ist im Fall des Ausbleibens von Rissen innerhalb des logischerweise begrenzten Versuchszeitraumes deren Auftreten nach längeren Zeiten nicht auszuschließen. Zum sicheren Bruch der Probe führt ein Zugversuch in der Elektrolytlösung, der zum Aufdecken einer vorhandenen SpRK-Anfälligkeit des Versuchsmaterials mit hinreichend langsamer Dehnrate durchzuführen ist /58/. In der Literatur ist diese Art der Prüfung häufig unter der Kurzbezeichnung CERT (Constant Extension Rate Test) zu finden. Um im CERT Proben bei 300 °C brechen zu können, wurde eine dazu geeignete Autoklavenapparatur entwickelt und aufgebaut. Abb. 6 zeigt sie in einer schematischen Schnittzeichnung. Das Druckgefäß faßt 10 l und besteht aus dem rostfreien Stahl X10CrNiMoTi 1810 (1.4571). Es wurde von der Fa. GHT bezogen. Der Deckel besitzt in der Standardausführung drei seitlich angebrachte Bohrungen. An ihnen sind je ein Ventil zum Gasein- und Gasauslaß sowie der Anschluß für das Sicherheitsventil und das Manometer zum Ablesen des Innendruckes angeschraubt. Zusätzlich ist der Deckel an seiner Oberseite mit vier Gewindeanschlüssen zum Anbringen von Stromdurchführungen und einer zentrischen Durchgangsbohrung für die Zugstange versehen. Drei weitere Gewindelöcher dienen zum Aufschrauben der Säulen für die

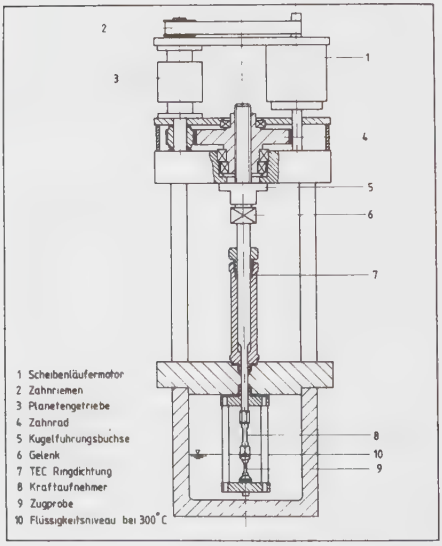


Abb. 6:
Autoklavenanlage für CERT

Zugmaschine. Auf den Säulen befindet sich die Antriebseinheit. Ein drehzahlgeregelter Scheibenläufermotor (AXEM F9M2 + F9T, Fa. BBC) versetzt über einen Zahnriemen (Drehzahluntersetzung u = 1:3) und ein Planetengetriebe (Fa. IMS, u = 1:308) ein Zahnrad (u=1:5) in Bewegung, das eine zentrische Bohrung mit Innengewinde besitzt. In der Bohrung wird die Zugstange, je nach Drehsinn des Motors, auf- oder abwärts bewegt. Eine Drehmoment-Kugelbüchse (Fa. Deutsche Star Kugelhalter GmbH) sorgt dafür, daß diese Bewegung ausschließlich in vertikaler Richtung erfolgt. Die Zugstange selbst besteht aus zwei Abschnitten, die über ein Kardangelenk beweglich miteinander verbunden sind. Der in den Autoklaveninnenraum führende Abschnitt läuft in einem Rohr von 20 cm Länge, das in der zentrischen Bohrung des Deckels druckdicht verschraubt ist. Die Zugstange wird am oberen Rohrende gegen den Autoklaveninnendruck abgedichtet. Dort herrscht eine Temperatur von weniger als 200 °C, so daß PTFE gefahrlos als Dichtungsmaterial eingesetzt werden kann. Der Dichtungskörper besteht aus einem PTFE-ummantelten Stahlfederring (TEC-Ring, Fa. GHT). Durch den Druck der Verschlußschraube verformt sich der Federkern elliptisch und preßt den Mantel gegen die Führungsrohrinnenwand und die Zugstange. Die Größe der dadurch hervorgerufenen Reibungskraft ist kaum abzuschätzen. Die Zugkraft, die auf die Probe wirkt, muß daher möglichst im Autoklaveninneren gemessen werden. Dazu ist zwischen Zugstange und Probe ein Zugstab mit quadratischem Querschnitt (5 x 5 mm) eingefügt. Der Stab ist so ausgelegt, daß er sich bei den höchsten zu erwartenden Lasten (etwa 650 MPa, s. Tab. 4, Abschn. 4.2) rein elastisch verformt. Seine Dehnung wird durch vier temperaturbeständige Dehnungsmeßstreifen (Freigitter - DMS LF 30, max. Gebrauchstemperatur 760 °C, Fa. Hottinger Baldwin Meßtechnik) verfolgt. Sie sind mit keramischem Kitt (CR 760, Fa. HBM), der ebenfalls maximal 760 °C aushält, elektrisch isoliert auf dem Stab aufgeklebt. Die Applikationsstelle wird mit einem warmaushärtenden, bis 450 °C temperaturbeständigen Silikonharz (SL 450, Fa. HBM) abgedeckt. Die Dehnmeßstreifen sind so angeordnet, daß auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Zugstabes je zwei Streifen angebracht sind, einer in Zugrichtung, der andere senkrecht dazu. Die Anordnung ist symmetrisch bezüglich der mittleren Stabebene zwischen beiden Applikationsflächen. Die Dehnmeßstreifen sind elektrisch zu einer Wheatstone-Brücke zusammengeschaltet. Bei

Verstimmung der Brücke durch die Änderung der Widerstände der Streifen ist das Verhältnis von Ausgangsspannung zu Brükkenspeisespannung proportional der Dehnung des Zugstabes /59/. Durch das Aufkleben der Meßstreifen in der beschriebenen Weise werden die Signale, die von einer unerwünschten Biegung des Stabes und der Wärmeausdehnung herrühren, unterdrückt und zugleich die verstärkt, die seine Längendehnung unter Zugbeanspruchung liefert. Speisung der Brücke und Aufnahme des Meßsignals übernimmt ein Trägerfrequenz-Meßverstärker (KWS 73, Fa. HBM). Die nötigen elektrischen Zu- und Ableitungen werden durch einen Glaskörper, in den 16 Leiterdrähte eingesintert sind und der am Deckel verschraubt ist, aus dem Autoklaven herausgeführt. Um den Ausgangssignalen der Brücke mechanische Spannungen zuordnen zu können, wurde der Kraftmeßaufbau in einem Zugversuch an Luft bei 300 °C geeicht.

Die Zugprobe selbst ist am unteren Ende des Kraftmeßstabes angeschraubt. Sie ist in der gleichen Weise wie beim eingangs dieses Abschnitts beschriebenen Autoklaven am Deckel gegengehaltert und von der Halterung und dem Zuggestänge elektrisch isoliert. Das Druckgefäß wird im Versuch so weit mit Lösung aufgefüllt, daß die Probe bei 300 °C vollständig eintaucht, ihre Verschraubung mit dem Kraftmeßstab sich jedoch im Dampfraum befindet. Alle medienberührten Teile des Autoklaven sind aus 1.4571 gefertigt. Die Abzugsgeschwindigkeit $\dot{l}$ der Zugstange ergibt sich rechnerisch als Produkt der Motordrehzahl n (U/min) und der Steigung des Stangengewindes (1,5 mm), dividiert durch die Gesamtdrehzahluntersetzung (4620). Die Geschwindigkeit wurde mit Hilfe eines Wegaufnehmers experimentell aus Weg-Zeit-Kurven bei unterschiedlichen Drehzahlen bestimmt. Einen Vergleich der gemessenen mit den errechneten Werten gibt Tabelle 6.

TABELLE 6: Gerechnete und gemessene Abzugsgeschwindigkeiten der Zugmaschine ($\dot{l}$) in Abhängigkeit von der Motordrehzahl (n)

n in U/min	$\dot{l}_{berechnet}$ in mm/s	$\dot{l}_{gemessen}$ in mm/s
1000	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$6{,}6 \cdot 10^{-3}$
100	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
10	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$
1	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$

Bei weniger als 10 U/min schwankt die Drehzahl des Motors mit der Zeit. Diese Schwankung wirkt sich aber auf $\dot{l}$ wegen der hohen mechanischen Dämpfung in der Antriebseinheit nicht störend aus. Die Weg-Zeit-Diagramme sind bei jedem n Geraden. Die mit der Maschine erreichbare Höchstlast beträgt 10 kN.

In Abb. 6 ist das Druckgefäß mit dem Zugmaschinenaufbau dargestellt. Im Versuch steht es in einem Gestell, das die Heizung enthält (6 kW, 380 V). Die Temperaturregelung übernimmt ein PID-Regler (Eurotherm TYP 093). Ein elektronisches Überwachungsgerät (Eurotherm TYP 046) mit einstellbarem Sollwert schaltet die Heizung bei gefährlichen Temperaturüberschreitungen ab.

4.4 Versuchsdurchführung

Zur elektrochemischen Polarisation dienten die üblichen potentiostatischen, potentiokinetischen und galvanostatischen Meßeinrichtungen. In Versuchen bei 300 °C war die Autoklavenwand die Gegenelektrode. Da sie geerdet war, mußte der Potentiostat galvanisch von der Netzerde abgetrennt werden. Als Hochtemperaturbezugselektrode wurde anfänglich die von Tischner beschriebene interne Silber/Silberphosphatelektrode verwendet /15, 60/. In der Folgezeit lieferte das Potential, das sich an einem Silber- oder Platindraht in der Versuchslösung bei erhöhter Temperatur einstellte, den Bezugspunkt. Die Gründe hierfür werden im nächsten Abschnitt genauer erläutert. Die Elektrode wird im folgenden kurz mit IBE (interne Bezugselektrode) bezeichnet und alle Potentialangaben bei Versuchen unter Druck darauf bezogen. In drucklosen Experimenten wurde eine 3,5 N Kalomelelektrode verwendet. Sie hat ein Potential von 0,25 V gegen die Normalwasserstoffelektrode, worauf alle Potentialwerte umgerechnet sind.

Die Lösungen wurden vor jedem Autoklavenversuch 30 Minuten lang mit Argon gespült, wobei durch gleichzeitiges Abpumpen des Dampfraumes ein Überdruck von 0,1 MPa eingestellt wurde. Nach einer ähnlichen Behandlung, nämlich 60-minütiger Ar-Spülung der Lösung und dreimaligem Füllen und Ablassen des Gasraumes mit Ar bestimmte Morris den O_2-Gehalt von Wasser,

dessen pH-Wert mit NaOH auf 10 eingestellt war, kolorimetrisch. Er fand weniger als 5 ppb O_2 /61/. Die eigenen Versuchslösungen waren somit weitgehend sauerstofffrei, zumal der Restsauerstoff beim Aufheizen der Apparatur durch Oxidation der Einbauten und der Autoklavenwand verbraucht wird. Nach dem Austreiben des Sauerstoffs wurde das Druckgefäß mit 0,3 MPa Ar beaufschlagt und auf die Versuchstemperatur gebracht.

Die Meßelektroden waren während des Heizvorganges nicht polarisiert, Zugproben zusätzlich unbelastet. Bei allen Experimenten im Autoklaven wurde abgewartet, bis sich nach Erreichen der Versuchstemperatur ein zeitlich konstantes Potential der Autoklavenwand gegen die Bezugselektrode eingestellt hatte. Dann war auch das Potential der Bezugselektrode stationär. Die Versuchselektroden wurden anschließend weitere 2 h lang außenstromlos belassen und ihr Ruhepotential wurde registriert. Sollte eine SPK aufgenommen werden, so wurden die Proben zuerst kathodisch gehalten, bis sich der Strom nicht mehr änderte. Von diesem Startwert ab, der bei 300 °C einheitlich -0,3 V betrug, wurden sie mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit in anodische Richtung polarisiert. In SpRK-Versuchen wurde nach der Ermittlung des Ruhepotentials das Prüfpotential potentiostatisch vorgegeben und die Konstanz des nun fließenden Stromes abgewartet. Dann erst erfolgte die mechanische Belastung.

Die Last war in allen Versuchen die gleiche und entsprach 0,85 R_M (300 °C). Da Potentialbereiche, in denen SpRK auftritt, sehr schmal sein können, wurden die Messungen bei -0,15 V, 0,1 V, 0,2 V, 0,4 V, 0,5 V und 0,6 V potentiostatisch kontrolliert durchgeführt. Beginnend ab -0,24 V, 0,08 V und 0,9 V wurden 0,3 V mit 0,06 mV/min, beginnend ab 0,75 V wurden 0,15 V mit 0,03 mV/min potentiodynamisch zyklisch durchfahren. Die Versuche dauerten mindestens 140 h, gerechnet vom Zeitpunkt der Lastaufbringung. Nach Beendigung der Messung wurden die Zugproben außenstromlos und lastfrei auf Raumtemperatur abgekühlt und metallographische Längsschliffe von ihnen angefertigt.

Den Ablauf von Versuchen mit schlagartiger Belastung an lastfrei vorpassivierten Zugproben zeigt Abb. 7. Nachdem die Bezugselektrode stationär geworden war, wurde bei -0,2 V 10 Minuten lang vorpolarisiert, um bei allen Elektroden einen gleichartigen, möglichst deckschichtfreien Oberflächenzustand zu er-

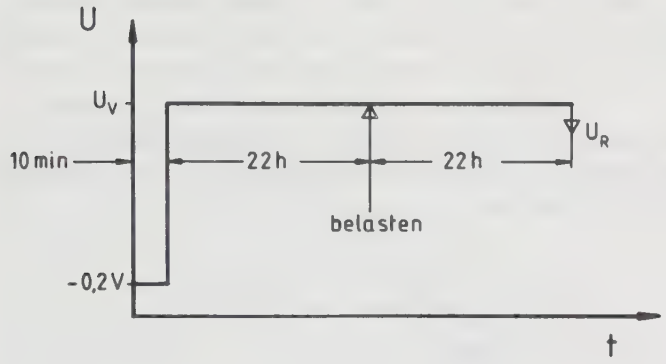


Abb. 7: Ablauf von Versuchen mit schlagartiger Belastung vorpassivierter Proben

zielen. Daran anschließend wurde auf das Prüfpotential umgeschaltet und 22 h lang der Strom-Zeit-Verlauf aufgenommen. Hiernach erfolgte die mechanische Belastung. Sie fand innerhalb etwa einer halben Sekunde statt, indem über das erwähnte Magnetventil der Druck im Faltenbalg auf einen Wert abgelassen wurde, der einer Probenbelastung von 0,74 R_M (300 °C) entspricht. Während des Belastungsvorgangs und in den folgenden 22 h wurde erneut der Stromverlauf mit der Zeit registriert. Abkühlen und metallographische Untersuchungen der Proben geschahen wie bei SpRK-Versuchen unter konstanter Last. Zur Aufnahme der Strom-Zeit-Verläufe, die gleichzeitig analog und digital geschah, waren in die elektrische Leitung von der Gegenelektrode zum Potentiostaten in Reihe ein Meßwiderstand (60 Ω) und ein Stromlogarithmierer geschaltet. Die über dem Meßwiderstand abfallende stromproportionale Spannung wurde von einem Voltmeter mit nicht geerdetem Eingang und Digitalausgang (HP 3438 A) programmgesteuert einem Rechner (CBM 3032)

zugeführt. Der Rechner empfing in drei zeitlich unmittelbar aufeinanderfolgenden Meßabschnitten unterschiedlicher Zeitdauer jeweils 899 Spannungswerte. Im ersten Abschnitt von 150 s Gesamtdauer wurde jede 1/6 s, im zweiten alle 30 s (Dauer: 26 970 s) und im dritten Abschnitt (Dauer: 53 940 s) alle 60 s ein Meßwert eingelesen und in eine Stromdichte umgerechnet. Der Verlauf der Stromdichte über der Zeit konnte während der Messung auf dem Bildschirm in doppeltlogarithmischer Darstellung beobachtet werden. Zur Auswertung wurde, wenn die doppellogarithmische Auftragung lineare Bereiche enthielt, deren Steigung nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Zur Darstellung wurden die analogen Meßschriebe umgezeichnet, die ein Linienschreiber als Ausgangssignale des Stromlogarithmierers aufgezeichnet hatte.

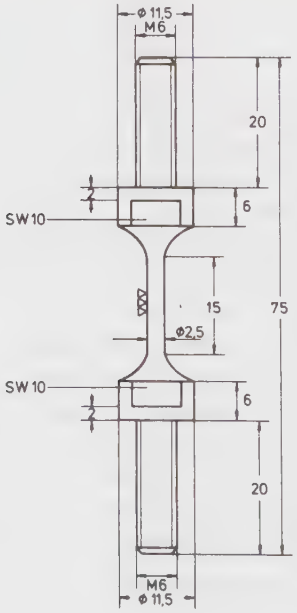


Abb. 8: Zugprobe, Maßangaben in mm

Alle Zugproben wurden ohne weitere Oberflächenbehandlung im Zustand nach der Wärmebehandlung verwendet. Probenform und Abmessungen sind in Abb. 8 gezeigt. Meßelektroden für elektrochemische Messungen wurden mit Ausnahme der Edelmetalle naß bis zur Körnung 1200 geschliffen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 SPK von Edelmetallen in der Phosphatlösung mit r=1,9

Die Polarisationsmessungen an den Edelmetallen Platin, Gold und Silber sollten Aufschluß über die Redoxeigenschaften der Versuchslösungen liefern. Dazu ist es erforderlich, daß an der Elektrode im meßtechnisch erfaßbaren Potentialbereich ausschließlich Elektronen als durchtrittsfähige Teilchen auftreten. Platin erfüllt diese Bedingung bei Raumtemperatur. Die zyklischen SPK, aufgenommen mit unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten und dargestellt in Abb. 9a, haben die bekannte Gestalt /62/. Im Bereich A wird Wasserstoff anodisch ionisiert und kathodisch entwickelt. Die beobachtete Aufspaltung in mehrere Peaks wird unterschiedlich starker Chemisorption des Wasserstoffs auf unterschiedlich orientier-

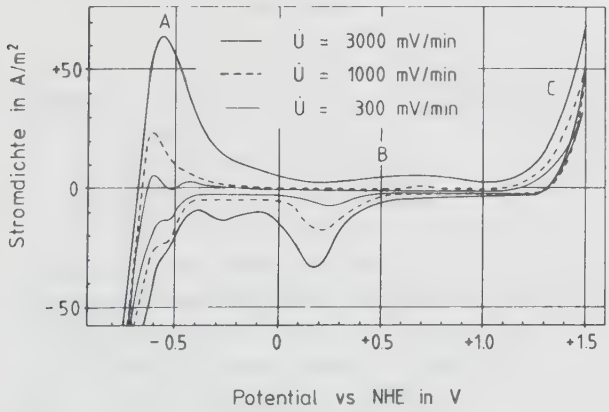


Abb. 9: SPK von Pt; r=1,9
a) Raumtemperatur

ten Kristallflächen des polykristallinen Platins zugeschrieben /63/. Bereich B zeigt Platinoxidbildung und -reduktion an, im Bereich C findet anodische Sauerstoffentwicklung statt. Das Platinoxid entsteht durch Chemisorption von Wasser. Es erfolgt kein Durchtritt von Platinionen. Die Höhe der Peakstromdichten nimmt mit abnehmender Polarisationsgeschwindigkeit ab. Ganz anders ist das Verhalten bei 300 °C (Abb. 9b). Dort tritt in der zyklisch mit 3 mV/min gemessenen Kurve in beiden Polarisationsrichtungen bei 0,5 V ein anodisches Strom-

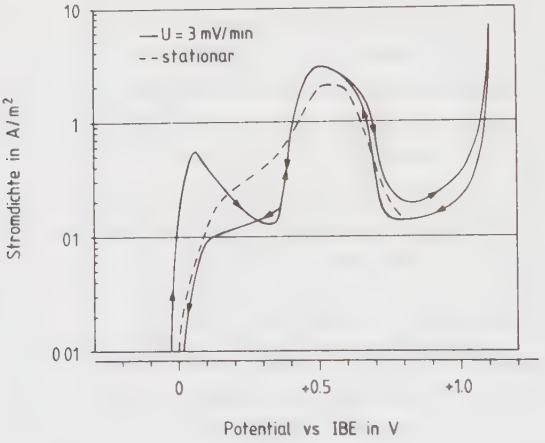


Abb. 9: SPK von Pt; r=1,9; b) T = 300 °C

dichtemaximum auf. Es bleibt auch bei stationärem Messen fast unverändert erhalten. Tischner /15/ fand diesen Stromdichtepeak ebenfalls in zyklischen, potentiokinetischen Kurven, allerdings bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten (100, 300 und 600 mV/min). Er deutet ihn mit dem Ablaufen einer nicht weiter beschriebenen Reaktion der Lösung. Beim Vorliegen einer Redoxreaktion eines Lösungsbestandteils würde man aber im Potentialrücklauf kathodische Ströme erwarten. Wenn in der Stromdichte wiederum die Platinoxidbildung zum Ausdruck kommen sollte, so verläuft die Reaktion zumindest nach einem anderen Mechanismus als bei Raumtemperatur.

Das von Platin bei 300 °C im Potentialbereich um 0,5 V gezeigte Verhalten ist typisch bei Elektroden, die sich nach aktiver

Auflösung passivieren und nach Unterschreiten des Aktivierungspotentials in kathodischer Richtung erneut aktivieren. Ein solcher Vorgang wird auch hier angenommen und macht damit Platin im Potentialbereich zwischen 0,25 V und etwa 0,8 V ungeeignet zur Beschreibung des Redoxverhaltens der Lösung.

Das Stromdichtemaximum direkt nach dem Nulldurchgang bei 0 V tritt mit gleicher Form, Lage und Höhe auch am Silber auf (s. Abb. 10). Die Unabhängigkeit des Reaktionsablaufs vom Elektrodenmaterial deutet auf einen Oxidationsvorgang eines

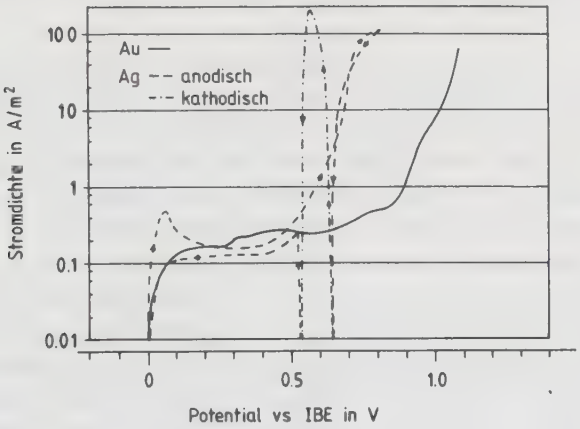


Abb. 10: SPK von Ag und Au; $\dot{U}$=3 mV/min; r=1,9; T=300 °C

Lösungsbestandteils hin. An der Silberelektrode findet um 0,65 V ein zweiter Redoxprozeß statt, der, wie später zu zeigen ist, der Silberphosphatbildung und -reduktion zuzuschreiben ist.

Am Gold (s. Abb. 10) fließen zwischen 0 V und 0,9 V kleine Ströme. Danach steigt die Stromdichte steil an, was auch am Pt zu beobachten ist (Abb. 9b), allerdings ist die Überspannung für die zugrundeliegende Reaktion höher. Als oxidierbare Spezies, die so hohe Ströme liefern kann, bleibt nur Wasser. Somit wird der Stromdichteanstieg durch anodische Sauerstoffentwicklung gedeutet. Die Kurve am Gold zeigt, daß aus der

Lösung zwischen 0,1 V und etwa 0,9 V keine wesentlichen Beiträge zum Summenstrom zu erwarten sind. In diesem Potentialbereich sollte das Elektrodenverhalten anderer Materialien meßbar sein.

Die beschriebenen SPK der Edelmetalle wurden alle mit der Tischner'schen Silber/Silberphosphatelektrode als Bezugssystem gemessen, deren reversibles Potential über die Reaktion nach Gleichung (1) eingestellt wird:

$$Ag + 3PO_4^{3-} = Ag_3PO_4 + 3\,e^- \qquad (1)$$

Bei einem Vergleich der SPK von Gold, Silber und Platin fällt auf, daß für alle drei Metalle der Stromnulldurchgang bei 0 V liegt. Das bedeutet, daß bei diesem Potential an den Edelmetallen und an der Bezugselektrode die gleiche Reaktion abläuft, die aber verschieden von der nach Gleichung (1) sein muß. So bleibt für den potentialbestimmenden Vorgang an der Bezugselektrode nur ein Prozeß, an dem ein Redoxpaar der Lösung beteiligt ist. Die Silber/Silberphosphatelektrode hat offenbar schon bei Tischner nicht als solche funktioniert. Er berichtet, daß sich das Ruhepotential der Autoklavenwand nach dem Aufheizen auf 300 °C sprunghaft um mehrere hundert Millivolt änderte /15/. Dieser Vorgang konnte auch in den eigenen Versuchen beobachtet werden. Dazu ist in Abb. 11 der Verlauf des Ruhepotentials der Autoklavenwand bei 300 °C in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen gegen zwei unterschiedlich vorbereitete Silber/Silberphosphatelektroden, gezeichnet. Diese Elektroden wurden üblicherweise hergestellt, indem auf einer Spirale aus Silberdraht zuerst potentiostatisch eine Silberphosphatschicht erzeugt und daran anschließend ein chemisch gefällter Silberphosphatniederschlag aufgebracht wurde. Bei Elektrode A war der Niederschlag vor dem Trocknen unverpreßt, bei Elektrode B wurde er zusätzlich verpreßt. Gegen den Elektrodentyp B stellt sich ein über 17,5 h zeitlich weitgehend konstantes außenstromloses Potential von -0,71 V ein. Der Potentialverlauf gegen Elektrode A zeigt das bereits erwähnte Verhalten. Er ist nach der sprunghaften Änderung ebenfalls bis auf eine geringe Drift konstant. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Bezugselektroden beträgt nach

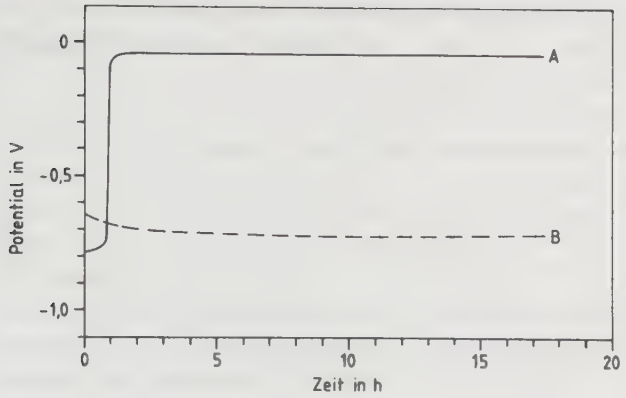


Abb. 11: Zeitlicher Verlauf des Ruhepotentials der Autoklavenwand gegen zwei unterschiedlich hergestellte Silber/Silberphosphatelektroden
A: Phosphatniederschlag unverpreßt B: verpreßt

17,5 h etwa 0,66 V. Bei Typ B handelt es sich tatsächlich um eine Silber/Silberphosphatelektrode, bei Typ A waren der Niederschlag und die Phosphatschicht nur 1 h lang beständig, dann übernahm das erwähnte Redoxsystem der Lösung die Einstellung des Potentials. Sein Wert ist, wie die Erfahrung zeigte, stabil, reproduzierbar und unabhängig davon, ob Ag, Au oder Pt als Elektrodenmaterial verwendet wird. Daher wurden, wie bereits erwähnt, Ag- oder Pt-Drähte als Bezugselektroden benutzt. Die anfänglich eingesetzten Silber/Silberphosphatelektroden waren vom Typ A. Die mit ihrer Hilfe durchgeführten Polarisationsexperimente wurden immer erst dann begonnen, wenn die sprunghafte Änderung des Potentialwertes stattgefunden hatte und sie somit zur IBE geworden waren. Elektroden des Typs B behielten ihr konstantes Potential nie länger als 20 h. Danach begann es zwischen 0,65 V und 0 V zu schwanken, und die Elektroden wurden als Bezugssystem unbrauchbar.

In Abb. 10 kann man in der SPK des Silbers bei 0,65 V den Stromnulldurchgang einer Redoxreaktion ablesen. 0,66 V war

die Potentialdifferenz zwischen IBE und Silber/Silberphosphat. Die Reaktion nach Gleichung (1) liefert somit die Redoxströme am Silber zwischen 0,5 V und 0,8 V.

5.2 Elektrodenverhalten der Legierungen

5.2.1 Messungen in der Phosphatlösung mit r=1,9 bei 300 °C

Die SPK der Legierungen und der Hauptlegierungselemente, aufgenommen mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit 3 mV/min, sind in Abb. 12 dargestellt. Am Startpotential -0,3 V lag der Betrag der kathodischen Stromdichte in allen Fällen in der Größenordnung von 10^3 A/m^2. Er nahm bis zum Nulldurchgang immer monoton und steil ab. Auf eine Wiedergabe der kathodischen Kurvenäste wurde verzichtet. Die Stromnulldurchgänge in den Kurven liegen alle etwa 0,05 V negativer als das vor Polarisationsbeginn gemessene Ruhepotential. Nach dem stromlosen Potential zeigen außer Chrom alle anderen Materialien ein Maximum der anodischen Stromdichte. Bei Inconel 600 ist es in zwei Peaks aufgespaltet. Die Maxima sind in Form und Lage von denen verschieden, die an Silber und Platin gefunden wurden. Da somit eine Lösungsreaktion ausscheidet, handelt es sich um Auflösungsströme der Materialien. Am niedrigsten ist die maxi-

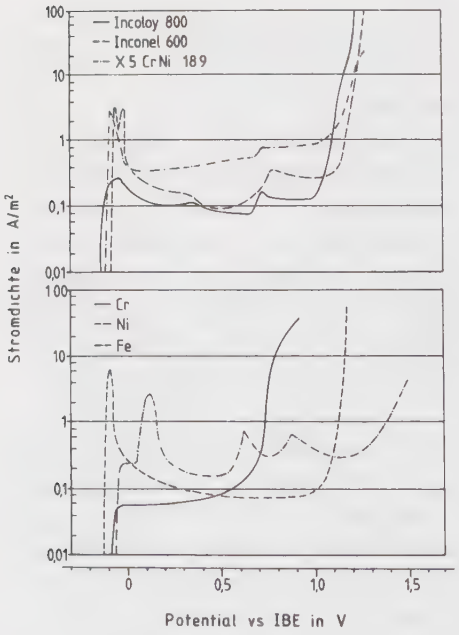


Abb. 12: Stomdichte-Potential-kurven der Legierungen und der Hauptlegierungselemente;
$\dot{U}$ = 3 mV/min; r = 1,9;
T = 300 °C

male Aktivstromdichte an Incoloy 800, der Legierung mit dem höchsten Chromgehalt.
Am Chrom selbst mündet die Stromdichte ohne Aktivbereich in ein Plateau von 0,05 A/m² Höhe, steigt dann langsam mit zunehmender anodischer Polarisation und geht ab 0,65 V in einen Steilanstieg über. Er beginnt 0,15 V eher als die Sauerstoffentwicklung am Gold und dürfte damit die transpassive Auflösung des Metalls anzeigen.

Nickel passiviert sich ab etwa -0,1 V und erreicht ab 0,7 V ähnlich niedrige Stromdichten wie Chrom im Plateaubereich. Bei ca. 1,0 V wird Nickel nahezu unpolarisierbar, also etwa 0,2 V später als Gold. Die Überspannung für die Sauerstoffentwicklung ist am Edelmetall sicherlich geringer als an der filmbedeckten Nickeloberfläche. Dadurch wird die beobachtete Potentialverschiebung für das Einsetzen der Reaktion erklärlich. Parallel zur O_2-Entwicklung ist auch noch transpassive Metallauflösung denkbar.

Eisen bildet erst ab 0,2 V eine Passivschicht aus und zeigt zwischen 0,55 V und 1,0 V zwei aufeinanderfolgende Maxima der anodischen Stromdichte. In seinem Transpassivbereich läßt es sich wesentlich leichter polarisieren als Nickel.

Daß sich die Metalle passivieren lassen, wurde allein aus der Form der SPK abgeleitet. Chrom wäre demnach spontan passiv. Zur Beantwortung der Frage, ob überhaupt und wenn ja, welche Oxide bei einem bestimmten pH-Wert der Lösung in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential thermodynamisch stabil sind, kann man Potential-pH-Diagramme zu Rate ziehen. Solche Diagramme gibt es für die Systeme Fe/H_2O, Cr/H_2O und Ni/H_2O bei 300 °C /64, 65, 66/. Die Anwesenheit von Phosphaten wurde nirgends berücksichtigt. Dies liegt daran, daß thermodynamische Daten für die zu erwartenden Verbindungen nicht vorliegen /66/.
Ein Vergleich der eigenen Ergebnisse aus den SPK mit den Diagrammen ist auch noch aus anderen Gründen schwierig. Zum einen ist der pH-Wert der Lösung bei 300 °C nicht bekannt. Wie in Abschnitt 4.1 dargelegt, darf man aber erwarten, daß ihre Puffereigenschaft erhalten bleibt. Sie sollte also leicht

alkalisch sein. Der Neutralpunkt des Wassers liegt bei 300 °C etwa bei 5,6 /65,67/. Interessant ist damit ein pH-Bereich zwischen 6 und 8. Weiterhin erschwerend wirkt die Tatsache, daß die Potentiale in den Diagrammen stets gegen Normalwasserstoff angegeben sind. Die Lage der eigenen IBE bezüglich dieser Skala ist nicht bekannt, da nicht eindeutig klar ist, welches Redoxsystem den Potentialwert bestimmt. In einem späteren Abschnitt (5.3) wird noch dargelegt werden, daß es sich wahrscheinlich um eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung handelt. Mit den beiden Annahmen, den pH-Wert und die Bezugselektrode betreffend, ist dann ein Vergleich möglich.

Auf Chrom /66/ ist im interessierenden pH-Bereich das Gleichgewichtspotential für die Bildung von $Cr(OH)_3$ negativer als das der Wasserstoffelektrode. Das Hydroxid ist aber nur bis pH 7,3 stabil. Darüber gibt es bis pH 14 nur noch gelöste CrO_2-Ionen. Die Potentialdifferenz zwischen Wasserstoff und der Reaktion $Cr(OH)_3/Cr_2O_7^{2-}$ bzw. CrO_4^{2-} beträgt 0,68 V bei pH 6 und 0,55 V an der Löslichkeitsgrenze des Hydroxids. Chrom sollte damit im Potentialbereich des Stromdichteplateaus eine stabile oxidische Deckschicht ausbilden können.

Der anodische Stromdichtepeak am Nickel ist aus dem Potential-pH-Diagramm /65/ nicht erklärbar. Im interessierenden pH-Bereich ist das Gleichgewicht Ni/NiO positiver als Wasserstoff. Mit zunehmendem Potential sind nur noch oxidische Phasen stabil. Ehe anodische Sauerstoffentwicklung einsetzen kann, verliert NiO seine thermodynamische Stabilität. Ni_3O_4 ist dann die nach der Rechnung zu erwartende Oxidphase. Die SPK liefert auf eine derartige Umwandlung keinen Hinweis. Der thermodynamischen Berechnung zufolge ist transpassive Auflösung des Nickels nicht möglich.

Auf Eisen /64, 66/ ist die Umwandlung von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 etwa 0,15 V positiver als das Gleichgewicht der Wasserstoffelektrode im pH-Bereich zwischen 6 und 8. Das Potential des ersten Stromdichtemaximums liegt etwa dort. Die beiden folgenden Peaks sind nicht mit Hilfe der Diagramme deutbar. Es ist bekannt, daß bei Raumtemperatur Phosphate am Eisen auch in die Kinetik der Auflösungs- und Schichtbildungsreaktionen eingreifen.

Ähnlich wie OH^--Ionen katalysieren sie die Auflösung /68, 69, 70/. Deckschichten, ausgebildet in Phosphatlösungen, können rein aus Phosphaten, aus einem Oxid/Phosphat-Gemisch oder aus reinen Oxiden bestehen /71, 72/. Bei Temperaturen um 300 °C sind Untersuchungen, die sich mit dem Deckschichtaufbau in Phosphatlösungen beschäftigen, nicht bekannt. Eine direkte Wechselwirkung der Fe-Oberfläche mit Phosphationen kann aber nicht ausgeschlossen werden. Die Deutung der SPK mit dem Potential-pH-Diagramm Fe/H_2O allein ist somit nicht möglich.

Die Ausbildung einer schlechter als das Oxid schützenden Nickelphosphatschicht böte die Möglichkeit, das Auftreten des Stromdichtemaximums am Nickel zu erklären. Thermodynamische Beweise dafür können aus dem bereits erwähnten Grund nicht angegeben werden. Allein ein Analogieschluß zum System $Ni/S/H_2O$ ist möglich /66/. Dort ist der Beständigkeitsbereich des NiO durch das Auftreten von Ni_3S_2 und NiS eingeschränkt.

Kurz zusammenfassend gilt, daß alle drei Hauptlegierungselemente schützende Deckschichten ausbilden können. Fe und Ni müssen offensichtlich diese Schicht in der Lösung erst anodisch aufbauen, auf Cr ist sie beim Stromnulldurchgang bereits vorhanden.

Die Legierungen sind zwischen 0,1 V und 0,65 V passiv. Die Passivstromdichte am X5CrNi189 ist fast eine Größenordnung höher als an Inconel 600 und Incoloy 800. Ab 0,65 V steigt die Stromdichte an allen drei Legierungen an, vom Potential her weitgehend identisch mit dem Beginn der transpassiven Auflösung des reinen Chrom. In Passivschichten austenitischer Cr-Ni-Stähle wird bei Raumtemperatur allgemein eine im Vergleich zur Legierungsphase stark erhöhte Chromkonzentration gefunden /73, 74/. Nickel wird im Oxidfilm nur in ganz geringen Mengen aufgenommen und Passivoxide auf austenitischen Stählen sind denen auf ferritischen, Ni-freien sehr ähnlich. Wie bei den Ferriten darf man daher auch für die Austenite annehmen, daß zumindest die äußerste Lage der Deckschicht aus einem Chrom-Oxy-Hydroxid besteht /74/. Das Ausmaß der Chromanreicherung in den Passivoxiden austenitischer Cr-Ni-Stähle ist abhängig vom Potential. Im Passivbereich enthalten sie mehr Chrom als

im Transpassivbereich /75/. Eine Potentialabhängigkeit der Deckschichtzusammensetzung wird auch für Incoloy 800 und Inconel 600 in 12,5 N NaOH bei 120 °C berichtet /76/. Auf beiden Werkstoffen besteht die Passivschicht hauptsächlich aus Chrom-Oxy-Hydroxid. Der Sekundärpassivfilm ist ausschließlich aus einem Nickel-Oxy-Hydroxid aufgebaut. Die SPK, die die Autoren in der zitierten Arbeit /76/ für Inconel 600 und Incoloy 800 angeben, gleichen qualitativ den entsprechenden aus Abb. 12. Wie in Abb. 12 liegt auch in 12,5 N NaOH bei 120 °C der Stromdichteanstieg der transpassiven Chromauflösung im Bereich des Beginns der transpassiven Maxima an den beiden Legierungen.

In allen bisher zitierten Arbeiten wurden die Angaben über die Deckschichtzusammensetzungen aus ex-situ Untersuchungen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie erhalten. In-situ Messungen wurden am titanstabilisierten 18-10 Cr-Ni-Stahl mit der russischen Bezeichnung Kh18N10T durchgeführt /77/. In 20 %-iger H_2SO_4 bei 25 ° liegt der Stromanstieg der transpassiven Chromauflösung dort, wo am Stahl die Transpassivität beginnt. Aus einem Vergleich des photoelektrischen Potentials der Legierungselemente Fe, Cr und Ni mit denen der Legierung schlossen die Autoren, daß bei negativeren Potentialen als dem der beginnenden Transpassivität die Deckschicht des Stahls chromreich ist. Im Sekundärpassivbereich ist dagegen Eisen stark angereichert. Bei Temperaturen um 300 °C sind ähnliche Untersuchungen, die sich mit der Potentialabhängigkeit der Passivschichtzusammensetzung auf austenitischen Eisen- und Nickelbasislegierungen befassen, nicht bekannt.

In Analogie zu den beschriebenen Ergebnissen bei tieferen Temperaturen, vor allem aber aus dem Zusammenfallen des Einsetzens der transpassiven Chromauflösung mit dem Stromdichteanstieg, der an den Legierungen den Passivbereich beendet, kann man annehmen, daß sie sich bei 0,65 V chromtranspassiv verhalten. Die Oxidation von Cr_2O_3 oder CrOOH in der Deckschicht zu löslichen CrO_4^{2-} bzw. $Cr_2O_7^{2-}$-Ionen liefert den Strom in diesem Potentialbereich.

Auf das chromähnlich transpassive Verhalten folgt bei allen drei Legierungen ein Sekundärpassivbereich. Die Werkstoffe werden vermutlich durch eisen- oder nickelreiche Deckschichten geschützt. Beide Reinmetalle sind bei den betrachteten Potentialen fähig, Deckschichten auszubilden. Die Schutzwirkung der Sekundärpassivschichten ist aber in allen Fällen schlechter als die der chromreichen Passivschichten, was durch die höheren Stromdichten belegt ist, die die chromverarmten oder chromfreien Schichten zulassen.

Ab 1,0 V bis 1,1 V verlaufen die SPK der Legierungen ähnlich wie die am reinen Nickel und können daher ebenso gedeutet werden. Die Ströme liefert wohl zum überwiegenden Teil die anodische Sauerstoffentwicklung. Die Überspannungen für die Reaktion sind an den austenitischen Werkstoffen und am Nickel etwa gleich. Am schichtbedeckten Eisen ist sie wesentlich höher. Daher kann man schließen, daß die Sekundärpassivfilme auf den Legierungen der Deckschicht auf Nickel im entsprechenden Potentialbereich ähnlich sein müssen und somit an Eisen stark abgereichert sein sollten.

In den Kurven der Legierungen, die in Abb. 13 dargestellt sind, war im Unterschied zu Abb. 12 die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials 0,3 mV/min. Diese Erniedrigung der Pola-

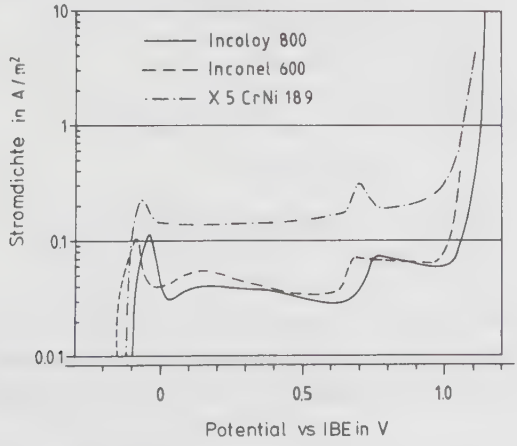


Abb. 13: Stromdichte-Potentialkurven an den Legierungen; $\dot{U}$=0,3 mV/min; r=1,9; T=300 °C

risationsgeschwindigkeit verändert die grundsätzliche Form der erhaltenen Kurven nicht. Es kommen also in ihnen die gleichen Reaktionen zum Ausdruck, die oben beschrieben wurden. Lediglich die anodischen Stromdichten vor dem Einsetzen der Sauerstoffentwicklung sind niedriger als die, die mit 3 mV/min Vorschub gemessen wurden. Es fällt auf, daß sich die SPK von Inconel 600 und Incoloy 800 unter diesen Polarisationsbedingungen kaum noch unterscheiden. Die höchsten Stromdichten treten wieder am X5CrNi189 auf. Sie sind aber, verglichen mit denen unter zehnfach schnellerer Polarisation, ebenfalls deutlich niedriger und kommen erst im stationären Elektrodenzustand in die Größenordnung, die an den beiden anderen Materialien mit 0,3 mV/min gemessen wurden. Dies ist in Abb. 14 gezeigt. Die Stromdichten in der stationären Kurve stammen aus potentiostatisch kontrollierten SpRK-Versuchen unter konstanter Last.

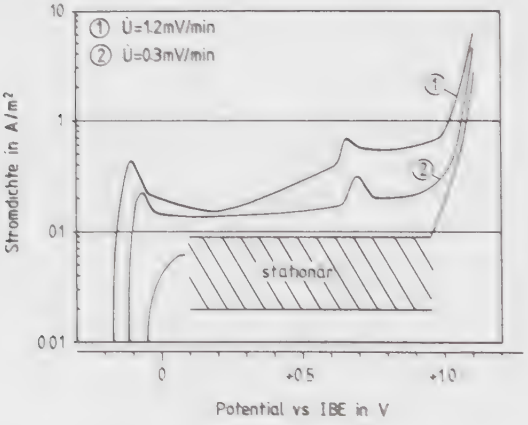
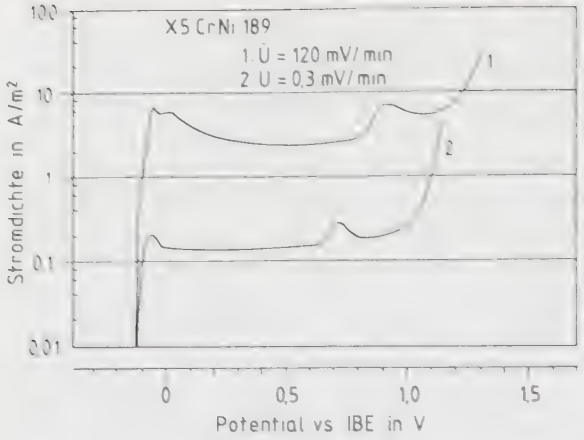
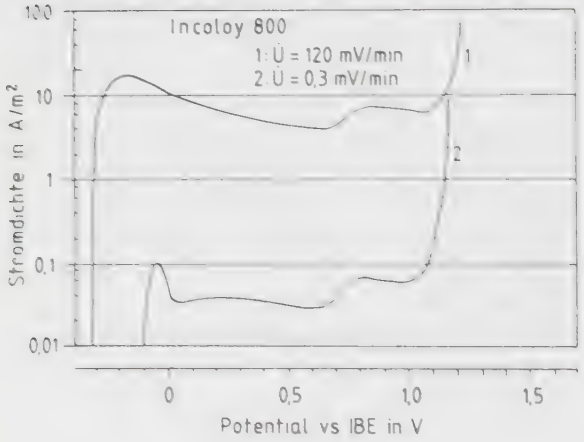


Abb. 14: Elektrodenverhalten des X5CrNi189; r=1,9; T=300 °C

In der Kurve fehlt ein Aktivbereich. Wird dem Werkstoff genügend Zeit gelassen, passiviert er sich bereits an seinem Ruhepotential. Das chromtranspassive Maximum ist ebenfalls nicht

mehr zu erkennen. Es geht in der Streuung der Stromdichtewerte, die im gesamten Passivbereich auftritt, unter. In Abb. 14 ist neben der stationären und der bereits in Abb. 13 enthaltenen Kurve, die mit 0,3 mV/min aufgenommen wurde, noch die eingezeichnet, die die Polarisation mit 1,2 mV/min lieferte. Die beiden potentiokinetischen Kurven unterscheiden sich deutlich in der Höhe der Stromdichten, trotz der langsamen Vorschubgeschwindigkeiten. Insbesondere sind sie verschieden von der stationären, da beide noch einen Potentialbereich aktiver Auflösung andeuten. Die Ausbildung einer schützenden Deckschicht erscheint somit als sehr langsamer Prozeß. Abb. 15 stellt dazu an den drei Legierungen die Kurven unter 120 mV/min Polarisationsgeschwindigkeit denen mit 0,3 mV/min gegenüber. Die Tatsache, daß auch die maximale Aktivstromdichte so stark von der Potentialvorschubgeschwindigkeit abhängt, deutet darauf hin, daß auch im Aktivbereich eine Deckschicht gebildet werden kann, die weniger gut schützend ist oder noch längere Zeit für ihre Ausbildung in Anspruch nimmt. Die Erniedrigung der Potentialänderungsgeschwindigkeit hat bei den drei Legierungen dieselbe Wirkung. Die anodischen Stromdichten, sofern sie nicht von der Sauerstoffentwicklung stammen, werden verkleinert, und zwar bei Inconel 600 und Incoloy 800 stärker als am rostfreien Cr-Ni-Stahl. Man darf daher erwarten, daß die höher nickelhaltigen Werkstoffe unter stationären Bedingungen ebenfalls spontan passiv vorliegen.





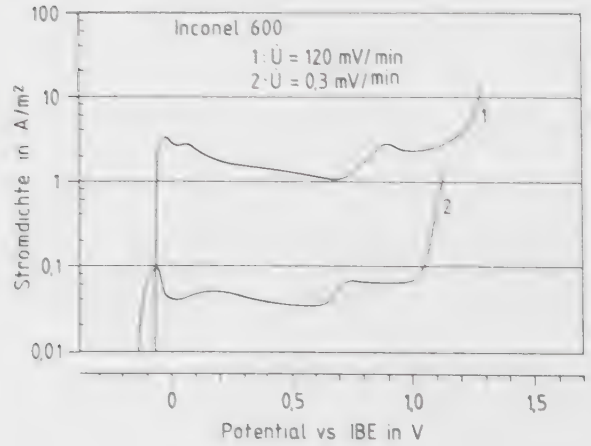


Abb. 15:
Vergleich der SPK, aufgenommen mit 120 mV/min und 0,3 mV/min; r=1,9; T=300 °C

5.2.2 Messungen in der Phosphatlösung mit r=1,9 bei 150 °C und 200 °C

Die SPK bei 150 °C und 200 °C wurden ausnahmslos mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit 3 mV/min aufgenommen. Sie sind in den Abb. 16 und 17 dargestellt. Die Kurvenverläufe sind vom Startpotential an gezeichnet und beinhalten auch die kathodischen Äste.

Bei 150 °C liegen die Stromnulldurchgänge an allen Elektroden zwischen 0,42 V und 0,50 V, auch am X5CrNi189. Dort ist die Stromdichte zwischen 0,50 V und 0,65 V kleiner als 0,01 A/m² und nicht in die Kurve aufgenommen.

Von den Hauptlegierungselementen sind Chrom und Eisen an ihren stromlosen Potentialen passiv. Am Nickel erreicht die Stromdichte direkt nach dem Vorzeichenwechsel ein anodisches Maximum. Es liegt bei 0,7 V und ist wegen dieses hohen Werts wahrscheinlich auf eine Oxidationsreaktion in einer bereits vorhandenen Deckschicht zurückzuführen, und nicht auf aktive Auflösung. Nach dem Potential-pH-Diagramm für das System Ni/H_2O bei 150 °C ist NiO bereits ab etwa 0,05 V gegen eine Wasserstoffelektrode in einer Lösung von pH 5-7 thermodynamisch stabil /65/. Bei der Reaktion in der Schicht handelt es sich vermutlich um die Umwandlung NiO/Ni_3O_4. Die Passivstromdichten an den Reinmetallen liegen einheitlich in der Größenordnung 0,1 A/m². Beim Chrom beginnt die Transpassivität ab 0,9 V, am Eisen und Nickel ab 1,4 V. Im Transpassivbereich steigt die Stromdichte am Fe und Ni gleichermaßen steil an, wobei die Unabhängigkeit der Potentiallage für den Beginn der Reaktion und der gleichartige Stromverlauf für die O_2-Entwicklung als stromliefernden Prozeß sprechen. Die bei 300 °C beobachtete höhere Überspannung für diese Reaktion am Fe im Vergleich zum Ni kann bei 150 °C nicht festgestellt werden.

Die Stromnulldurchgänge an den SPK der Legierungen liegen alle im Passivbereich, kurz vor dem Beginn der chromähnlichen Transpassivität. Chromtranspassivität, Sekundärpassivität und O_2-Entwicklung bestimmen den Kurvenverlauf. Einen ano-

dischen Kurvenast, wie er in Abb. 16 dargestellt ist, fanden auch andere Autoren /48/ an Inconel 600 bei ihrer Messung in bei Raumtemperatur gesättigter, O_2-freier Na_2HPO_4-Lösung

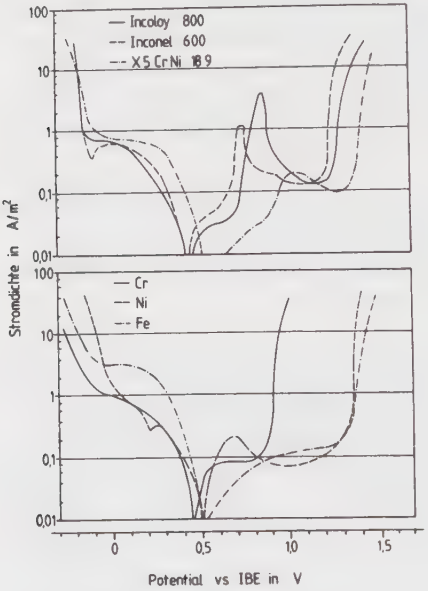


Abb. 16:
SPK der Legierungen und Hauptlegierungselemente in der Lösung mit r=1,9; T=150 °C, $\dot{U}$=3 mV/min

(pH 8,8) von 150 °C. Sie geben die gleiche Deutung an. Im Passivbereich liegt nach Fuji, Kobayashi und Ito /11/ das stromlose Potential auch am AISI 304 in neutraler Natriumsulfatlösung bei 150 °C, aber nur, wenn gelöster Sauerstoff anwesend ist. Bei den eigenen Messungen bei 150 °C ist nicht auszuschließen, daß die Versuchslösungen O_2 enthielten. Sie wurden zwar ebenfalls vor dem Aufheizen mit Argon gespült, jedoch im Unterschied zur Apparatur für die Experimente bei 300 °C mit einer Metallkonusdichtung bestand die Deckeldichtung des Kleinautoklaven aus einem PTFE-Ring. Dieser Kunststoff ist aber durchlässig für O_2. Überdies kann an der kleineren Innenoberfläche des Druckgefäßes weniger Sauerstoff durch Oxidation der Wände verbraucht werden. Die Annahme von O_2 in der Lösung im Kleinautoklaven ermöglicht zumindest eine teilweise Deutung der kathodischen Kurvenäste der Abb. 16. Sie verlaufen an Incoloy 800, X5CrNi189 und Eisen zwischen 0,3 V und -0,1 V nahezu potentialunabhängig. Setzt man, um

überhaupt einen Anhaltspunkt zu haben, das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektrode gleich dem Wert, bei dem in den Kurven von Abb. 16 merkliche Sauerstoffentwicklung beginnt, so bleiben selbst beim niedrigsten Potential für diese Schwelle (1,2 V am X5CrNi189) noch 1,0 V als Überspannung für die Reduktion von O_2 im Plateaubereich. Dann bestimmt sicherlich der Transport der O_2-Moleküle zur Elektrodenoberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Kurvenform am rostfreien Stahl, an Incoloy 800 und am Eisen deutet auf O_2-Reduktion im Diffusionsgrenzstrombereich. Die unterschiedliche Höhe der Grenzstromdichte liegt dann am unterschiedlichen Sauerstoffgehalt der Lösungen. An der Kurve von Inconel 600 tritt bei -0,1 V, an der des Nickel bei 0,3 V ein relatives Minimum auf. An diesen beiden Elektroden überlagert sich dort der O_2-Reduktion eine weitere, nicht bekannte Reaktion und verhindert die Ausbildung eines ausgeprägten Grenzstromdichteplateaus. In gleicher Weise muß wohl auch die Schulter im kathodischen Stromdichteverlauf des Chroms gedeutet werden. Bei Potentialwerten unterhalb von 0 V ist einheitlich an allen Elektrodenmaterialien die Wasserstoffentwicklung, vermutlich aus der Zersetzung des Wassers, die stromliefernde Reaktion.

Die SPK, die bei 200 °C aufgenommen wurden und in Abb. 17 dargestellt sind, erscheinen hier nur der Vollständigkeit

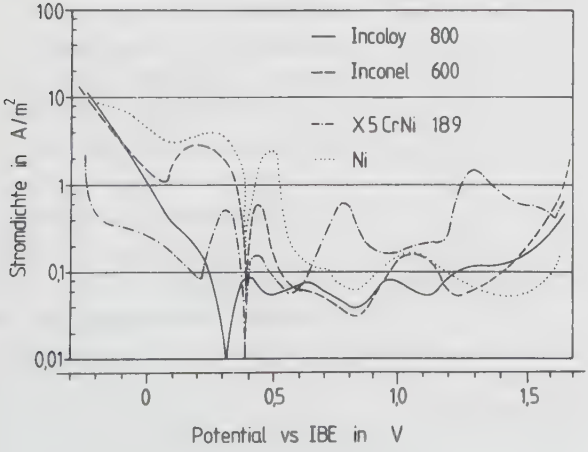


Abb. 17: SPK in der Lösung mit r=1,9 bei 200°C; U̇=3 mV/min

halber. Eine Deutung der Kurvenverläufe ist nicht möglich. Auffällig ist die Ähnlichkeit der Kurven von Inconel 600 und Nickel über fast den gesamten Potentialbereich. Zwischen 0,2 V und 0,6 V ist auch die SPK des rostfreien Stahles damit vergleichbar, ebenso wie die des Incoloy 800 zwischen stromlosem Potential und 1,0 V. Merkliche Sauerstoffentwicklung setzt an allen Elektroden ab etwa 1,6 V ein.

5.2.3 Messungen in Phosphatlösungen mit den r-Werten 1 und 3 bei 300 °C

Alle SPK, die in diesem Abschnitt gezeigt werden, wurden mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit 3 mV/min aufgenommen. Die Kurven in der Lösung mit dem r-Wert 3 sind in Abb. 18 dargestellt. Die der Legierungen ähneln in ihrem grundsätzlichen Verlauf denen in der Pufferlösung (r=1,9) unter sonst gleichen Bedingungen (s. Abb. 12). Aktive Auflösung, Passivierung, Passivität, chromähnliche Transpassivität, erkenntlich am Vergleich mit der transpassiven Auflösung des Chroms, Sekundärpassivität und O_2-Entwicklung, begleitet von möglicher transpassiver Metallauflösung, bestimmen die Gestalten der anodischen Kurvenäste. Wiederum ist der zweite transpassive Stromdichteanstieg zwischen 0,9 V und 1,0 V dem entsprechenden Kurventeil am Nickel ähnlicher als am Eisen.

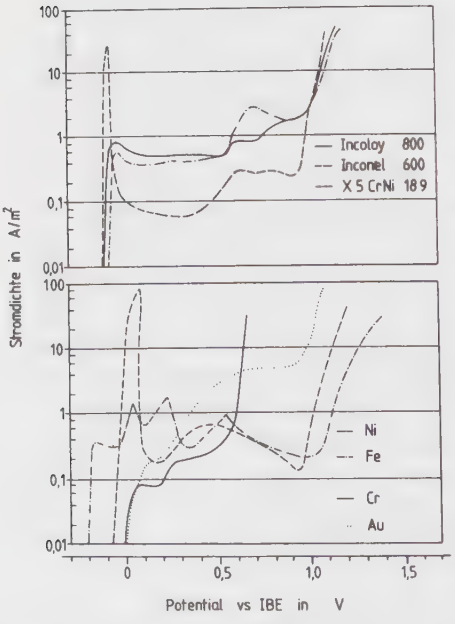


Abb. 18: SPK in der Lösung mit r=3 bei 300 °C; $\dot{U}$=3 mV/min

Verglichen mit der Pufferlösung hat sich die maximale Aktivstromdichte an Inconel 600 augenfällig erhöht. Sie ist mit 30 A/m² die höchste unter den Legierungen. Folgend auf den scharfen aktiv/passiv Übergang besitzt Inconel 600 zwischen 0 V und 0,5 V mit kleinsten Werten um 6.10^{-2} A/m² von allen Legierungen die niedrigste Passivstromdichte, die zudem niedriger liegt als in der Lösung mit r=1,9. Auch im anschließenden Sekundärpassivbereich verläuft die Kurve von Inconel 600 unterhalb von denen des rostfreien Stahls und des Incoloy 800. Gemessen an dem in der Pufferlösung hat sich das Verhalten von Incoloy 800 deutlich verschlechtert. Sowohl im Aktiv- als auch im Passivbereich sind die Stromdichten bei r=3 um eine knappe Größenordnung höher und übertreffen sogar die am X5CrNi189. Lediglich im Sekundärpassivbereich kehrt sich dieses Verhältnis um.

In den Kurven der Hauptlegierungselemente fehlt am Chrom wieder der Aktivbereich. Die transpassive Auflösung beginnt bei 0,5 V. Diese Reaktion wurde bereits zur Deutung der Kurven an den Legierungen herangezogen. Welche Vorgänge die Stromdichtemaxima am Eisen bedingen, kann nicht gesagt werden. Wie in der Pufferlösung ist auch jetzt die Überspannung für die Sauerstoffentwicklung an diesem Metall am größten. Nickel besitzt unter allen Elektrodenmaterialien die höchste Aktivstromdichte. Der aktiv/passiv Übergang ist ähnlich scharf wie an Inconel 600. Nachdem die Passivierung abgeschlossen ist, steigt die Stromdichte zu einem zweiten, flachen Maximum bei 0,5 V an und fällt bis zum Beginn der O_2-Entwicklung bei 1,0 V wieder stetig ab. Da bereits ab 0,1 V eine Deckschicht auf Ni vorhanden ist, ist deren oxidative Umwandlung vermutlich der Grund für den angesprochenen Kurvenverlauf.

Am Gold fließt nach dem Nulldurchgang über einen Bereich von 0,1 V eine potentialunabhängige Stromdichte, daran anschließend steigt sie stetig an und mündet ab 0,7 V in ein zweites Plateau ein, das sich bis zum Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung erstreckt. Ein Kurvenverlauf in dieser Form wird an keiner anderen Elektrode beobachtet. Damit stellt sich die Frage, ob Gold in der Lösung mit r=3 seine Wirksamkeit

als Transistelektrode verliert. Bei weiterer Betrachtung der SPK des Chroms fällt auf, daß bei 0,2 V ein galvanisches Verhalten zu erkennen ist. Die Stromdichte steigt ebenfalls an, allerdings in geringerer Maß, was auf eine stärkere Hemmung des Reaktionsfortschritts am schichtbedeckten Chrom als am Edelmetall hinweist. Auch die übrigen Elektrodenmaterialien sind mit Schichten überzogen, die selbst Auflösungsströme liefern, die größer sind als der zwischen 0,2 V und 0,4 V am Chrom festgestellte. Daher kann die zugehörige Reaktion an ihnen nicht bemerkt werden. Der Stromdichteverlauf am Gold zwischen 0,2 V und 1,0 V kommt damit wahrscheinlich durch die Oxidation eines Lösungsbestandteils zustande.

In der Lösung mit r=1 (s. Abb. 19) liegen klare Verhältnisse vor. Zwischen 0,2 V und dem Beginn der Sauerstoffentwicklung

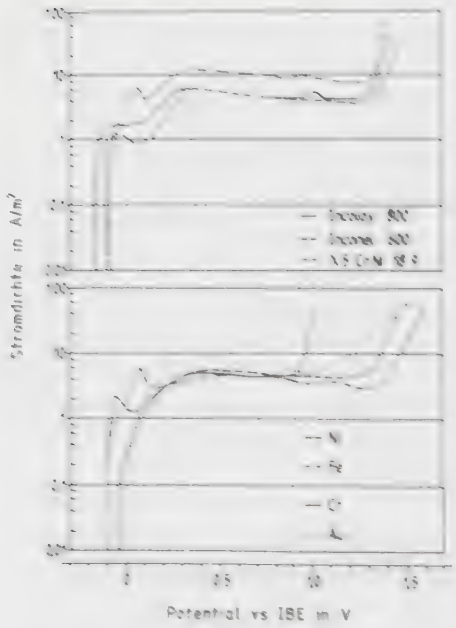


Abb. 19:
Stromdichte-Potential-kurven in der Lösung mit r=1 bei 300 °C; U̇=3 mv/min

bzw. bei transpassiver Auflösung am Chrom verhalten sich alle Elektroden gleich. Es fließt an ihnen eine mit 6 A/m² relativ hohe, nahezu potentialunabhängige Stromdichte. Abgesehen von

einen Passivbereich gibt es nirgends. Da aber das Stromdichteplateau diesmal wirklich unabhängig von den Elektrodenmaterialien in gleicher Ausprägung auftritt, liefert sicherlich eine Oxidationsreaktion aus der Lösung den Strom. Auf einen Verlust der Passivität der Legierungen und der Hauptlegierungselemente kann man nicht schließen. Daß eine parasitäre Reaktion aus der Lösung den wahren, passiven Charakter der Versuchselektroden überdeckt, berichten auch Vermilyea und Indig /9, 10/ im Zusammenhang mit elektrochemischen Untersuchungen am AISI 304 und Inconel 600 in verdünnter Schwefelsäure bei 289 °C. Die zitierten Autoren fanden γ -Fe_2O_3-Nadeln auf den Legierungsoberflächen nach dem Versuch. Das Eisenoxid wird gebildet durch Oxidation von Fe^{2+}-Ionen, die durch Auflösung von der Autoklavenwand in die Versuchslösung gelangten. In den eigenen Versuchen waren alle Elektroden nach dem Experiment in Lösungen vom r-Wert 1 mit einem dicken, schwammartigen Niederschlag bedeckt. Seine Farbe war dunkelgrün bis schwarz. Abb. 20 zeigt metallographische Querschliffe, die von der Chrom- und der Nickelelektrode hergestellt wurden. Bei der Nickelbildfolge befindet sich die metallische Phase jeweils am linken, bei der Chrombildfolge jeweils am rechten Bildrand. Im Linescan, ausgehend vom Metall über den Niederschlag hinweg, findet man auf Chrom nur Eisen und Phosphor. Auf Nickel liegt direkt auf dem Metall eine dünne Schicht, aufgebaut aus Nickel und Phosphor. Darauf befindet sich eine dickere Schicht, in der sich nur Eisen und Phosphor nachweisen lassen. Die Niederschläge bestehen somit zumindest in ihrer äußersten Lage aus einem Eisenphosphat, das das Eisen in seiner dreiwertigen Form enthalten sollte. Zweiwertige Eisenphosphate sind in saurer Umgebung wesentlich leichter löslich als dreiwertige, zumindest bei Raumtemperatur. Löslichkeitsdaten dieser Verbindungen bei 300 °C gibt es nicht. Man darf aber vermuten, daß sich durch die Erhöhung der Temperatur das Löslichkeitsverhalten nicht umkehrt. Somit würde die Bildung von dreiwertigem Eisenphosphat durch Oxidation von gelösten Fe^{2+}-Ionen an den Meßelektroden die Plateaustromdichten erklären.

Im Potentialbereich zwischen dem Nulldurchgang der Stromdichte und 0,2 V zeigen außer Chrom und Gold die übrigen Elektroden-

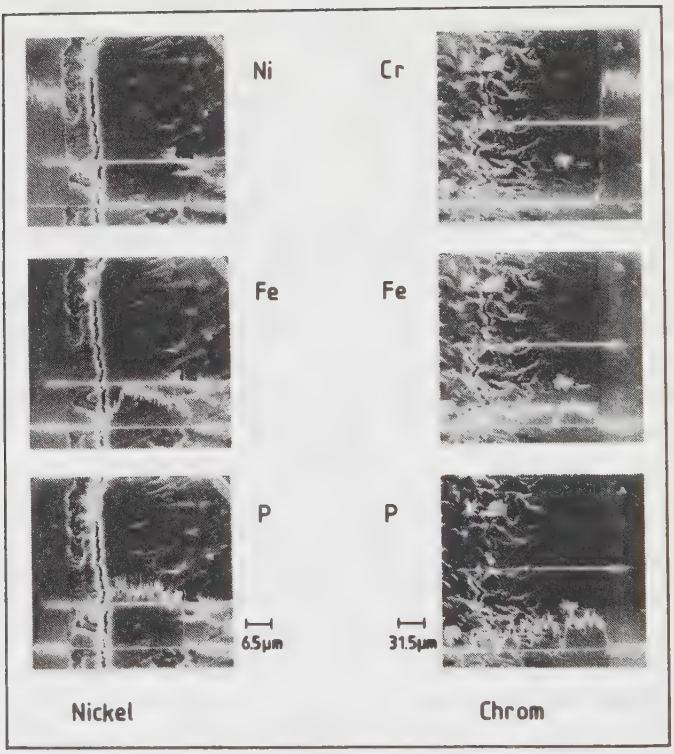


Abb. 20: Deckschichtaufbau auf der Nickel- und Chromelektrode aus Versuchen in der Lösung mit r=1 bei 300 °C

materialien aktive Auflösung (s. Abb. 19). Die höchste Aktivstromdichte mit 10 A/m^2 besitzt der X5CrNi189. Sein aktives Stromdichtemaximum ist in Form und Lage nahezu identisch mit dem des reinen Eisens. Dies ist das einzige Mal, daß ausgesprochen eisenähnliches Verhalten an einer Legierung festgestellt wurde. Eine günstige Auswirkung des Chromgehalts auf die Höhe des aktiven Stromdichtepeaks kann nicht gefunden werden, denn gerade am Inconel 600 mit dem geringsten Chromzusatz ist die Peakstromdichte am niedrigsten.

5.3 Abschließende Bemerkungen zur Bezugselektrode

Beim Versuch, die SPK der Hauptlegierungselemente in der Pufferlösung (r=1,9) bei 300 °C mit Hilfe von Potential-pH-Diagrammen zu deuten, wurde davon ausgegangen, daß es sich bei der IBE um eine Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung handelt. Ein eindeutiger Beweis für die Richtigkeit der Annahme ist nicht möglich. Die Durchsicht der Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen, die in den vorigen Abschnitten vorgestellt wurden, liefert dazu aber einige plausibel erscheinende Begründungen. In der Lösung mit r=1,9 (s. Abschnitt 5.2.1) waren alle Elektroden in kathodischer Richtung nur wenig polarisierbar. Bei -0,2 V wurden Stromdichten in der Größenordnung von -10^3 A/m^2 gemessen. Grenzströme, aus denen man eine Reaktions- oder Transporthemmung folgern könnte, traten nicht auf. Auch in den beiden anderen Lösungen bei 300 °C gelten diese Aussagen. Das bedeutet, daß der reduzierte Stoff unabhängig vom pH-Wert in hoher Konzentration an der Elektrodenoberfläche vorliegen muß. Falls er durch eine vorgelagerte chemische Reaktion erst erzeugt wird, so ist dieser Vorgang im Gleichgewicht. Damit kommen als reagierende Substanz nur Wasser oder Phosphatanionen in Frage. Phosphatanionen sind auch bei erhöhter Temperatur stabil. Orthophosphorsäure wird aus diesem Grunde als Elektrolytlösung in Brennstoffzellen verwendet, die bei 100 °C betrieben werden /78/. Über die Reduzierbarkeit von Orthophosphaten bei 300 °C ist nichts bekannt. Es ist aber wahrscheinlicher, daß Wasserstoffentwicklung durch Wasserzersetzung die überwiegende kathodische Teilreaktion in den SPK bei Potentialen unterhalb von 0 V darstellt. Die Differenz der Gleichgewichtspotentiale einer Wasser-

stoff- und einer Sauerstoffelektrode in der gleichen Lösung ist unabhängig vom pH-Wert. Unter der Annahme, daß die Überspannung für die O_2-Entwicklung am gleichen Elektrodenmaterial nur wenig vom pH-Wert beeinflußt wird, müßte dann diese Reaktion in Lösungen unterschiedlichen pH-Werts bei etwa dem gleichen Potential einsetzen. Im oberen Teilbild von Abb. 21 sind die SPK von Gold in den drei Versuchslösungen dargestellt. Bedenkt man den Umstand, daß vor der Sauerstoffentwicklung

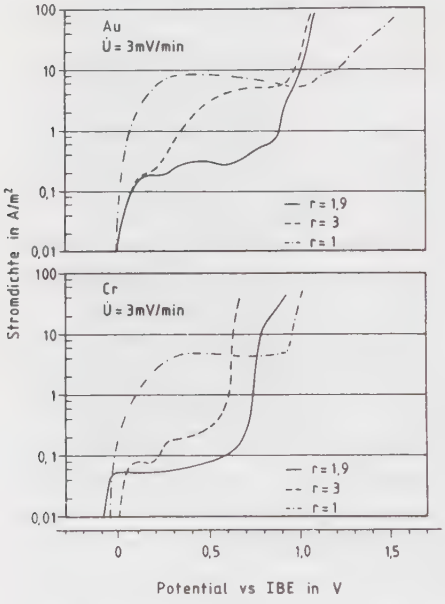


Abb. 21: SPK von Au und Cr in den Lösungen der drei unterschiedlichen r-Werte bei 300 °C; $\dot{U}$=3 mV/min

in den Lösungen mit r=1 und r=3 andere Oxidationsreaktionen von Lösungsbestandteilen mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen, so liegt der Stromdichteanstieg der O_2-Entwicklung weitgehend pH-unabhängig im gleichen Potentialbereich. Daß die Reaktion in der sauren Lösung stärker polarisierbar ist als in den beiden anderen, beeinträchtigt die Argumentation nicht. Der Ablauf der O_2-Bildung wird sicherlich durch die dicke Eisenphosphatschicht auf dem Gold behindert.

Abhängig vom pH-Wert der Lösung ist die Gleichgewichtspotentialdifferenz zwischen einer Wasserstoffelektrode und einer

Chromelektrode, die transpassiv aufgelöst wird. Die transpassive Chromauflösung erfolgt in sauren Lösungen zum Dichromat:

$$2Cr + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12\ e^- \qquad (2a)$$

In alkalischen Lösungen lautet die entsprechende Bruttoreaktionsgleichung:

$$Cr + 4H_2O = CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6\ e^- \qquad (2b)$$

Der Gleichgewichts-pH-Wert für die Reaktion

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (3)$$

liegt bei 300 °C, wenn das Verhältnis der Aktivitäten von Chromat- und Dichromatanionen mit eins angenommen wird, bei 6,5 /66/. Somit ist zumindest in der Lösung mit r=1 anzunehmen, daß Dichromat gebildet wird, wenn Cr sich transpassiv auflöst. Beide Reaktionen (2a) und (2b) liefern nach der Nernst'schen Gleichung ein pH-abhängiges Elektrodenpotential:

$$E_{(2a)} = E°_{(2a)} + (2{,}304\ RT/12F)\ lg\ a_{Cr_2O_7^{2-}} - \qquad (4a)$$
$$- (7/6)\ (2{,}304\ RT/F)\ pH$$

$$E_{(2b)} = E°_{(2b)} + (2{,}304\ RT/6F)\ lg\ a_{CrO_4^{2-}} - \qquad (5b)$$

$$- (4/3)\ \ (2{,}304\ RT/F)\ pH$$

Für die Differenz der Gleichgewichtspotentiale mit einer Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung ergeben sich die Proportionalitäten:

$$\Delta E_{(2a)} = E_{(2a)} - E_{H2/H^+} \sim -(2{,}304\ RT/6F)\ pH \qquad (5a)$$

$$\Delta E_{(2b)} = E_{(2b)} - E_{H2/H^+} \sim -(2{,}304\ RT/3F)\ pH \qquad (5b)$$

Nimmt man wieder an, daß die Überspannung nicht entscheidend vom pH-Wert beeinflußt wird, so müßte die transpassive Chromauflösung bei umso negativeren Potentialen gegen eine Wasser-

stoffelektrode in gleicher Lösung beginnen, je höher der pH-Wert ist. Diese Forderung wird mit der IBE nach dem unteren Teilbild von Abb. 21 ebenfalls erfüllt.

Edelmetalldrähte oder -bleche als Bezugselektroden bei elektrochemischen Messungen über 100 °C zu benutzen, ist ein gängiges Verfahren /14, 16, 79/. Wie den entsprechenden Literaturstellen zu entnehmen ist, wird übereinstimmend vermutet, daß sich eine reversible Wasserstoffelektrode ausbildet, und zwar auch in alkalischen Lösungen. Begründet wird die Wirkungsweise mit der Verkleinerung der Wasserstoffüberspannung und der Erhöhung der Austauschstromdichte, hervorgerufen durch die erhöhte Temperatur. Damit sich das Wasserstoffgleichgewicht an einem Edelmetall einstellen kann, muß neben Protonen auch gasförmiger Wasserstoff vorhanden sein. In den meisten zitierten Arbeiten wurde die Versuchslösung mit Wasserstoff gespült oder überlagert. Dies war in den eigenen Versuchen nicht der Fall. Das benötigte Wasserstoffgas wurde wohl durch Korrosion der Autoklavenwand und der Einbauten während der Aufheizphase und danach freigesetzt.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen an den Legierungen

In den potentiokinetisch aufgenommenen SPK von Inconel 600, Incoloy 800 und X5CrNi189 sind in allen drei Versuchslösungen bei 300 °C aktiv/passiv Übergänge zu erkennen. Weiterhin deuten die Kurven, ausgenommen die in der Lösung des primären Natriumphosphats (r=1), eine Veränderung der Deckschichtzusammensetzung an. Bei Überschreiten der Potentialschwelle der chromähnlichen Transpassivität wird dreiwertiges Chrom in der Schutzschicht zu löslichen Chrom (VI)-Ionen oxidiert. In allen drei verwendeten Versuchslösungen zeigen die Legierungen nickelähnliches transpassives Verhalten, bei dem ein Teil des anodischen Stroms mit Sicherheit durch anodische Sauerstoffentwicklung hervorgerufen wird, transpassive Metallauflösung aber nicht auszuschließen ist. Es gibt somit im Höchstfall drei Potentialbereiche, in denen die Deckschicht ihre Stabilität zumindest teilweise einbüßt.

In der Pufferlösung (r=1,9) bei 300 °C wurden Aktiv-, Passiv- und Sekundärpassivstromdichten an allen drei Legierungen umso niedriger, je langsamer in der Messung die Polarisationsgeschwindigkeit war. Am X5CrNi189 verschwindet der Aktivbereich unter stationären Polarisationsbedingungen. Ein derartiger Einfluß der Potentialänderungsgeschwindigkeit deutet darauf hin, daß die vollständige Ausbildung der schützenden Deckschicht ein sehr langsamer Prozeß ist.
Anhand der SPK ist nicht zu erkennen, daß ein höherer Chromgehalt als die 14,5 % im Inconel 600 das Elektrodenverhalten systematisch beeinflussen würde. Ein erhöhter Nickelzuschlag wirkt sich in der alkalischen Lösung insofern günstig aus, als Inconel 600 die niedrigsten Passiv- und Sekundärpassivstromdichten besitzt. Im aktiven Zustand verkehrt sich der Nickeleinfluß ins Gegenteil. Unter den Legierungen ist das Aktivstromdichtemaximum an Inconel 600 in der Na_3PO_4-Lösung am höchsten.

Nach den SPK beurteilt liegt der Stromnulldurchgang unabhängig von der Legierungszusammensetzung in der Pufferlösung bei 150 °C im Passivbereich, bei 300 °C und derselben Potentialvorschubgeschwindigkeit 3 mV/min im Aktivbereich. Bei 200 °C war eine Deutung der Kurvenverläufe nicht möglich.

5.5 Untersuchungen an Proben unter mechanischer Belastung

5.5.1 SpRK-Versuche unter konstanter Last

In Fortführung der Arbeiten von Tischner /15/ wurde das SpRK-Verhalten des Stahls X5CrNi189 in der Versuchslösung mit r=1,9 bei 300 °C untersucht. Dazu dienten Experimente unter konstanter Last an lösungsgeglühten und sensibilisierten Zugproben. Abb. 22 zeigt einen ausgewählten Teil der Ergebnisse der potentiostatisch kontrollierten Versuche am lösungsgeglühten Stahl. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen metallographischer Längsschliffe stammen von Proben, die bei den Potentialen geprüft wurden, die auf der miteingezeichneten SPK angegeben sind. Betrachtet werden Versuche in Potentialbereichen, wo

nach Aussagen der elektrochemischen Untersuchungen die schützende Deckschicht eine eingeschränkte Stabilität besitzen sollte. Zusätzlich ist in die Abbildung das Schliffbild einer

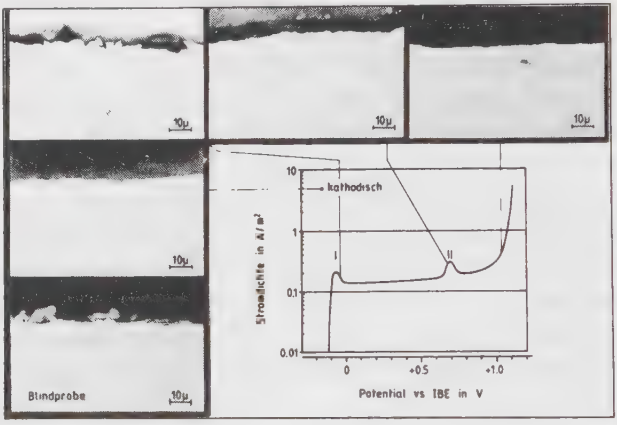


Abb. 22: SpRK-Verhalten des lösungsgeglühten X5CrNi189 in der Lösung mit r=1,9 bei 300 °C

Probe aufgenommen, die bei -0,15 V, also bei kathodischem Summenstrom, geprüft wurde. Die Oberflächenrauhigkeit der Proben vor Versuchsbeginn, im Zustand nach der Wärmebehandlung, zeigt der Längsschliff einer Blindprobe. Ein Vergleich dieses Schliffbilds mit denen der Versuchsproben ergibt, daß die teilweise erkennbaren Verletzungen an der Oberfläche der im Versuch beanspruchten Proben nicht während der Experimente entstanden, sondern noch von der mechanischen Bearbeitung bei der Probenfertigung stammen. Spannungskorrosionsrisse traten nirgends auf. Diese Aussage trifft auch auf Proben zu, die bei den übrigen nicht in Abb. 22 dargestellten Prüfpotentialen untersucht wurden. Wie das Experiment bei -0,15 V zeigt, führt auch kathodisch am belasteten Zugstab entwickelter Wasserstoff innerhalb der Versuchszeit zu keiner Rißbildung. Im lösungsgeglühten Zustand ist der Werkstoff also unter den gewählten Bedingungen beständig gegen SpRK und Wasserstoffversprödung.

Wird der Stahl nach der Lösungsglühung 24 h lang bei 650 °C gehalten, so liegt er anschließend sensibilisiert vor. Dies belegt die nach dem Stahl-Eisen-Prüfblatt Nr. 1877 dafür im Strauß-Test benötigte Eindringtiefe der IK von mindestens 50 µm (s. Abb. 23, Schliffbild a). Auch in der Phosphatlösung von 300 °C wird der sensibilisierte Werkstoff bevorzugt längs

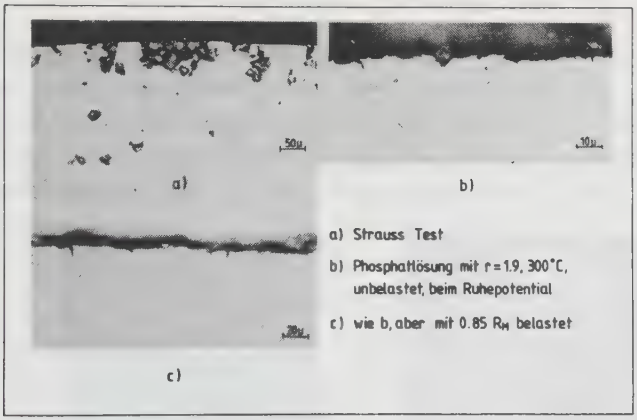


Abb. 23 Verhalten des sensibilisierten X5CrNi189

der Korngrenzen aufgelöst (Abb. 23, Schliffbild b). Die im ungespannten Zustand schwache IK wird durch die Einwirkung einer mechanischen Belastung verstärkt, wie das Schliffbild c in Abb. 23 zeigt. Die IK ist an allen betroffenen Korngrenzen weiter fortgeschritten als dies ohne Last der Fall ist. Eine Konzentration des Angriffs auf eine oder zumindest einige wenige Korngrenzen ist nicht zu beobachten. Dieser Befund spricht eher für durch mechanische Belastung verstärkte IK als für interkristalline SpRK.

5.5.2 Experimente mit schlagartiger mechanischer Belastung

Diese Versuchsreihe verfolgte im wesentlichen zwei Ziele: Die Ermittlung der Passivierungskinetik kathodisch aktivierter Proben und die Erfassung der Auswirkung einer mechanischen Belastung oberhalb der Streckgrenze auf das elektrochemische

Verhalten passiver Elektroden. Dazu dienten der Stahl X5CrNi189 im lösungsgeglühten und sensibilisierten Zustand in der Phosphatlösung mit r=1,9 bei 300 °C als Versuchssystem. Einige wenige Experimente wurden auch an Incoloy 800 in der Lösung mit r=3, ebenfalls bei 300 °C durchgeführt. Die dafür verwendeten Zugproben wurden nach der Bearbeitung 24 h bei 700 °C geglüht (s. Tab. 5).

Zwei Zugproben aus dem rostfreien Stahl sowie eine aus Incoloy 800 sind während des Anlegens der mechanischen Last gebrochen. Um zu veranschaulichen, daß die Proben durch duktilen Gewaltbruch versagten, gibt Abb. 24 das Erscheinungsbild des Bruches am Beispiel einer Stahlprobe wieder. Die starke Einschnürung

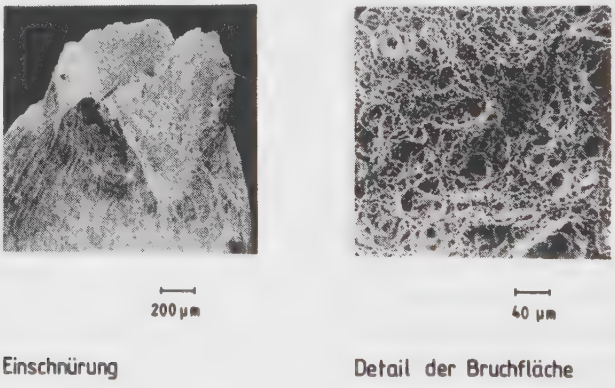


Abb. 24: Typisches Erscheinungsbild des Bruches von Proben, die im Repassivierungsversuch während der Belastung gebrochen sind. Prüfpotential -0,1 V; r=1,9; T=300 °C; Werkstoff: X5CrNi189 sensibilisiert

und die Waben auf der Bruchfläche sowie das Fehlen trans- und interkristalliner Trennbruchanteile schließen die Mitwirkung von Spannungsrißkorrosion beim Bruchvorgang aus. Wahrscheinlich erfolgte durch nicht exakten Probeneinbau die Belastung nicht ausschließlich einachsig, so daß sich der Zugspannung eine Biegekomponente überlagerte. Die Summe aus beiden Beanspruchungen führte dann örtlich zu einer Überschreitung der Bruchlast.

Die aus den Versuchen am X5CrNi189 erhaltenen Stromdichte-Zeit-Verläufe sind für den lösungsgeglühten Stahl in Abb. 25, für den sensibilisierten in Abb. 26 gezeichnet, und zwar in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die mit Passivieren bezeichneten Kurven geben das Verhalten nach der kathodischen Aktivierung, die mit Repassivieren das während und nach dem Anlegen der mechanischen Last wieder.

Die Passivierungskurven, ausgenommen die bei -0,1 V, lassen sich unabhängig vom Wärmebehandlungszustand des Stahls grob in drei Teile zerlegen. Nach Durchlaufen eines Übergangsbereiches (Teil A) beginnt der Logarithmus der Stromdichte linear mit dem Logarithmus der Zeit abzufallen (Teil B). Nach größenordnungsmäßig 10^4 s knickt der lineare Kurvenverlauf ab, und die Stromdichte mündet in ihren stationären Endwert ein (Teil C). Teil A der Kurven ist bis auf den Versuch bei -0,05 V nach höchstens 10 s abgeschlossen. Dort vergingen 80 s bis zum Beginn des linearen Kurvenabschnitts. Bei -0,1 V wechselte die Stromdichte während des Experiments das Vorzeichen. Ab 4.10^3 s überwog die kathodische Teilreaktion. Im anodischen Kurventeil fehlt der lineare Bereich. Nach dem Abfallen zwischen 1 s und 40 s steigt die Stromdichte erneut an, erreicht nach 120 s ein flaches Maximum und nimmt daran anschließend bis zum Vorzeichenwechsel nur leicht ab.

Zur Diskussion der übrigen Kurvenverläufe ist die Klärung der Frage nötig, ob sie tatsächlich den Vorgang der Passivierung beschreiben. Nach der stationären SPK (Abb. 14) liegen mit Ausnahme von -0,1 V die Prüfpotentiale im Passivbereich. Ob die Proben beim Aktivierungspotential -0,2 V durch 10-minütige kathodische Reduktion deckschichtfrei gemacht werden können, läßt sich nicht mit letzter Klarheit beantworten. Für eine Aktivierung sprechen Beobachtungen bei Versuchen mit kathodischem Summenstrom. Die Zugprobe aus dem SpRK-Experiment bei -0,15 V hatte sich an ihrer Oberfläche nicht verfärbt. Lediglich der metallische Glanz war einer leichten Mattierung gewichen. Proben, die bei positiveren Potentialwerten polarisiert worden waren, erschienen nach Versuchsende dunkel- bis goldbraun. Diese Färbung stammt

von einer festhaftenden Deckschicht, die im Versuchszeitraum entstand. Das Fehlen der Verfärbung bei -0,15 V bedeutet, daß zumindest die sonst bei 300 °C gebildete Deckschicht nicht auftrat. Damit sollten die Proben auch bei -0,2 V frei von dieser Schicht sein. 10 Minuten bei -0,2 V scheinen zu genügen, um den filmfreien Zustand herzustellen. Beim Polarisieren mit diesem Potentialwert war durchweg zu beobachten, daß sich der Strom nach ein bis zwei Minuten zeitlich nicht mehr änderte. In einem Umschaltversuch von -0,2 V auf -0,15 V, der durchgeführt wurde wie die Passivierungsexperimente, erreichte die kathodische Stromdichte bei -0,15 V bereits nach 10 s ihren stationären Endwert. Somit sollte die Reduktion einer möglicherweise beim Aufheizen entstandenen Deckschicht bereits durch die Polarisation bei -0,2 V abgeschlossen sein. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß die Proben kathodisch aktiviert, das heißt deckschichtfrei gemacht wurden.

Die Form der Kurven in Abb. 25 und 26, bei denen das Prüfpotential im stationären Passivbereich lag, läßt sich dann am

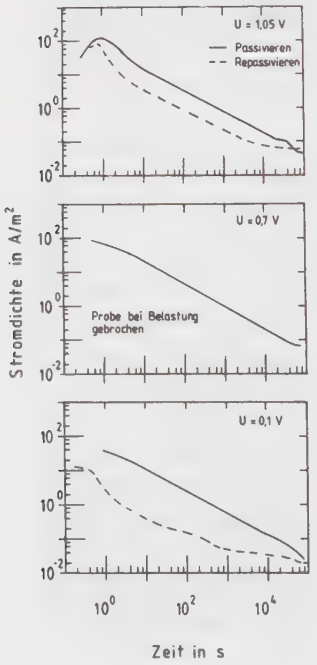


Abb. 25:
Passivierungs- und Repassivierungskurven am lösungsgeglühten X5CrNi189; r=1,9; T = 300 °C

einfachsten mit der Annahme erklären, daß Teil A den Vorgang bis zum Zeitpunkt der vollständigen Bedeckung der Proben mit der Schicht und Teil B die Zunahme der Schichtdicke beschreiben. Im Teil A liefert eine Reihe von gleichzeitig ablaufenden Prozessen einen Beitrag zum Summenstrom. Auf der ungeschützten Oberfläche, die sich aktiv auflöst, werden Keime der Deckschicht gebildet, die durch ihr Wachstum den aktiven Flächenanteil vermindern. Die entstehende Deckschicht selbst geht ebenfalls in Lösung. Hierbei überwiegt aber die Geschwindigkeit von Bildung und Wachstum die der Auflösung. Zudem findet bei allen Potentialen noch eine Oxidation eines Bestandteils der Versuchslösung statt, worauf die SPK von Gold hindeutete (s. Abschn. 5.1). Die Stromdichte dafür lag am schichtfreien Edelmetall in der Größenordnung von 0,1 A/m² (s. Abb. 10) und kann damit im Bereich A an den ebenfalls schichtfreien Stahlelektroden vernachlässigt werden. Die Umladung der Doppelschicht ist wohl beendet, bevor der erste Meßpunkt aufgenommen wurde bzw. zu schnell abgelaufen, als daß der Schreiber den dazu benötigten kapazitiven Anteil am Gesamtstrom hätte aufzeichnen können. Aus den gemessenen Kurvenverläufen im Teil A ist nicht zu erkennen, welche der genannten stromliefernden Teilreaktionen bei einem bestimmten Potentialwert oder zu bestimmten Zeiten überwiegt. Aussagen zum Schichtbildungsmechanismus sind nicht möglich. Die maximale Stromdichte am schichtfreien X5CrNi189 läßt sich durch Extrapolation aus dem Versuch mit der sensibilisierten Probe bei 0,7 V zu 10^3 A/m² abschätzen. Insgesamt sind die Kurvenverläufe im Teil A kaum reproduzierbar, und ein systematischer Einfluß des Elektrodenpotentials ist nicht erkennbar. In den meisten Kurven fällt die Stromdichte vor Beginn des linearen Kurvenabschnitts steil ab, was mit dem Erreichen der vollständigen Bedeckung der Probenoberfläche mit der Schicht gedeutet werden kann. Bei -0,05 V ist die vollständige Bedekkung offenbar stark behindert, denn der lineare Teil B setzt erst nach 80 s ein, was sonst bereits nach 1 s bis 10 s geschieht.

Im Teil B bestimmt das Schichtwachstum den Kurvenverlauf. Zum Strom aufgrund dieses Reaktionsschrittes kommen noch Anteile von der Deckschichtauflösung und der Redoxreaktion aus der Lösung. Die Summe aus den beiden letztgenannten Teilstromdichten ist weitgehend potentialunabhängig und zudem klein. Das zeigt der stationäre Stromdichtewert im Teil C,

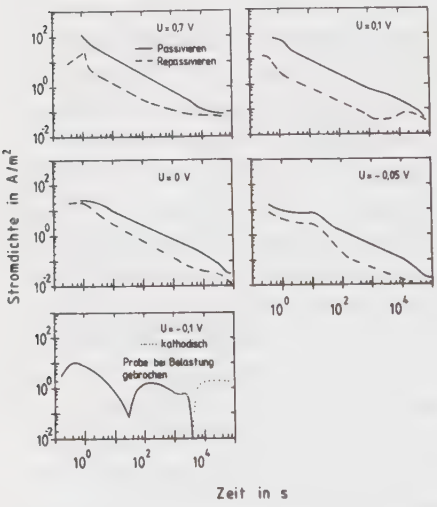


Abb. 26:
Passivierungs- und Repassivierungskurven am sensibilisierten X5CrNi189; r=1,9, T = 300 °C

wo sie die Schichtwachstumsgeschwindigkeit übertreffen. Sie fallen daher über die längste Zeit im Abschnitt B nicht ins Gewicht. Der Stromdichte-Zeit-Verlauf im Teil B läßt sich formelmäßig beschreiben:

$$i = i_o \ (t/t_o)^{-m} \qquad (6)$$

t_o bedeutet den Zeitpunkt, bei dem das Schichtwachstum nach Gleichung (6) beginnt, i_o die Stromdichte bei $t=t_o$. Der Exponent m, ermittelt aus den Steigungen der Kurventeile B, ist in Tab. 7 dargestellt. Der Wert für -0,05 V konnte wegen der starken Schwankungen der Strommeßwerte nicht mit dem Rechner ermittelt werden. Er wurde aus der Kurve abgelesen.

Tab. 7

Steigungen der Passivierungs- und Repassivierungskurven am X5CrNi189

Wärmebehandlung	Potential in V vs IBE	m (Passivierung)	m (Repassivierung)
lösunggeglüht	1.05	$0,65 \pm 1.10^{-3}$	$0,71 \pm 1.6^{-3}$
	0,7	$0,67 \pm 1.10^{-3}$	-
	0,1	$0,60 \pm 2.10^{-3}$	$0,4 \pm 0,04$
sensibilisiert	0,7	$0,67 \pm 4.10^{-4}$	$0,75 \pm 7.10^{-3}$
	0,1	$0,65 \pm 2.10^{-3}$	$0,48 \pm 5.10^{-3}$
	0	$0,54 \pm 1.10^{-3}$	$0,91 \pm 5.10^{-3}$
	-0,05	0,5	0,48

Die Tabelle verdeutlicht zweierlei: Der Wärmebehandlungszustand hat keine Auswirkung auf den Wert von m, der aber vom Potential abhängt. Für Potentiale größer oder gleich 0,1 V ist er in guter Näherung 2/3, für 0 V und -0,05 V dagegen annähernd 1/2. Wie gut die Meßwerte im Teil B sich durch Geraden ausdrücken lassen, zeigt die in allen Fällen geringe Abweichung der berechneten Steigungen. Aus Gleichung (6) läßt sich durch Integration und unter Anwendung des Faraday'schen Gesetzes das zeitliche Wachstum der Schicht berechnen. Für $t>t_o$ gilt:

$$x(t) = x(to) + K_1[\ (t/to)^{-m+1} - 1\ ] \qquad (7)$$

Wobei x die Schichtdicke und K_1 eine Konstante darstellen. Die im Übergangsbereich (Teil A) mit der Ausgangsdicke x (t_o) gebildete Schicht wächst also bei -0,05 V und 0 V nach einem Quadratwurzelgesetz, bei weiterer anodischer Polarisation nach einem Kubikwurzelgesetz. Das bei Raumtemperatur aus Passivierungsexperimenten an Cr-Ni-Stählen bekannte logarithmische Zeitgesetz /80/ wurde nicht gefunden. Es tritt nur auf im Zusammenhang mit außerordentlich dünnen Passivfilmen. Die Deckschichten auf den Proben aus den eigenen Versuchen waren

aber durch die erwähnte Farbgebung mit bloßem Auge erkennbar. Die Änderung im Exponenten des Schichtdicke-Zeit-Verlaufs deutet auf unterschiedliche Wachstumsmechanismen hin. Ist die Schichtdicke proportional der Wurzel der Zeit, so kann man auf das Aufwachsen einigermaßen dicker Schichten schließen. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird bestimmt durch die Diffusion der reagierenden Teilchen innerhalb der Schicht. Die Proportionalität zur dritten Wurzel aus der Zeit wird häufig beim Wachsen dünner Anlaufschichten beobachtet, wenn der Transport unter der Wirkung eines elektrischen Feldes geschwindigkeitsbestimmend ist /81/. Eine weitere Ausdeutung des experimentellen Befundes ist nicht möglich. Klar wird aus dem beschriebenen Passivierungsverhalten aber der wichtige Einfluß, der der Potentialvorschubgeschwindigkeit bei der Messung der SPK der Legierungen zukommt. Es bestätigt sich die bereits früher geäußerte Vermutung, daß die Passivierung sehr langsam abläuft.

Auch bei -0,1 V wächst eine Deckschicht auf. Weder der Kurvenverlauf in Abb. 26 noch die Lage des Potentials in der SPK deuten darauf hin. Aber die Probe war in der bereits erwähnten charakteristischen Art verfärbt. Der Stromdichte-Zeit-Verlauf kann das Zustandekommen der Schicht nicht erklären.

Der Verlauf des Stroms mit der Zeit an einer mit einem schützenden Oberflächenfilm bedeckten Probe bei plastischer Verformung kann nach einem Modell von Keddam und da Silva /82/ berechnet werden. Die Oberfläche S der Probe nimmt, Volumenkonstanz vorausgesetzt, mit der Dehnung ε und damit mit der Zeit zu:

$$S(t) = So\,[1 + \varepsilon(t)]^{1/2} \qquad (8)$$

wobei S_o die Oberfläche vor dem Anlegen der mechanischen Last bedeutet. Im Zeitintervall $d\tau$ vergrößert sich die Oberfläche um

$$dS(\tau) = \frac{So}{2} \frac{\dot{\varepsilon}(\tau)}{[1+\varepsilon(\tau)]^{1/2}} d\tau \qquad (9)$$

Die Oberflächenzunahme während plastischer Dehnung hat ihren Grund im Austritt von Versetzungen aus der Probe, die dabei Gleitstufen bilden. Das Modell geht im weiteren davon aus, daß die Gleitstufen die schützende Deckschicht durchbrechen und somit im Aktivzustand vorliegen. Der Term dS gibt also die pro Zeiteinheit geschaffene aktive Oberfläche an, die sich im Laufe der Zeit repassiviert. Der Beitrag dj, den das Oberflächeninkrement dS zur Zeit t noch zum an der Probe meßbaren Gesamtstrom j liefert, ist dann gegeben durch:

$$dj = \frac{So}{2} \; i(t-\tau) \; \frac{\dot{\varepsilon}(\tau)\, d\tau}{[1 + \varepsilon(\tau)]^{1/2}} \qquad (10)$$

$i(t-\tau)$ ist die Stromdichte, die zur Zeit t an einer sich repassivierenden Oberfläche fließt, die zum Zeitpunkt τ aktiviert wurde. Den Gesamtstrom an der Probe zur Zeit t beschreibt dann das Faltungsintegral:

$$j(t) = \frac{So}{2} \int_{o}^{t} i(t-\tau) \; \frac{\dot{\varepsilon}(\tau)\, d\tau}{[1 + \varepsilon(\tau)]^{1/2}} \qquad (11)$$

In den eigenen Versuchen gab Gleichung (6) den Verlauf der Stromdichte während der Passivierung einer aktivierten Probe wieder. Um zu vermeiden, daß, wie dort vorausgesagt, die Stromdichte für t=o über alle Grenzen wächst, wird sie im folgenden in etwas abgewandelter Form benutzt:

$$i(t) = i_o \; [(t/to) + 1]^{-m} \qquad (6a)$$

Die Versuche fanden unter konstanter Last statt. Bei Temperaturen unterhalb von 0,3 T_M (T_M = Schmelzpunkt in °Kelvin) beobachtet man an vielen metallischen Werkstoffen, auch an Stählen /43,83/, ein logarithmisches Übergangkriechen in der Form:

$$\varepsilon(t) = K_2 \ln [(t/t_1) + 1] \qquad (12)$$

Damit ergibt sich:

$$\dot{\varepsilon}\ (t) = \frac{K_2 t_1}{t+t_1} \qquad (12a)$$

t_1 bedeutet die Zeiteinheit. Einsetzen von (6a), (12) und (12a) in (11) liefert:

$$j(t) = \frac{So\ io}{2} K_2\ t_1 \int_o^t \left(\frac{t-\tau}{to}+1\right)^{-m} \left[1+K_2 \ln\left(\frac{\tau+t_1}{t_1}\right)\right]^{-1/2} \frac{d\tau}{(\tau+t_1)} \qquad (13$$

Da es nur auf den qualitativen Verlauf des Stromes mit der Zeit ankommt, wird t_o gleich t_1 identisch eins angenommen, desgleichen K_2. Setzt man wie in den Versuchen die Stromdichte als Quotient aus Stromstärke und ursprünglicher Oberfläche an, kann anstelle von (13) geschrieben werden:

$$i(t) = K \int_o^t \frac{d\tau}{(t-\tau+1)^m\ (\tau+1)\ [1+\ln(\tau+1)]}^{1/2} \qquad (1$$

$$K = \frac{i_o\ K_2}{2}\ t_1$$

Das Integral ist elementar nicht lösbar. Es wurde mit Hilfe der Simpson'schen Regel numerisch gelöst. Sein Verlauf mit der Zeit ist in Abb. 27 in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt, und zwar für den Fall m=2/3. Es spiegelt den Stromdichte-Zeitverlauf an der mechanisch belasteten Probe wider. Mit eingezeichnet ist auch die Funktion $(t+1)^{-2/3}$, die ein Maß für den Repassivierungsstrom gemäß Gleichung (6a) ist. Das Modell sagt also voraus, daß die mechanisch aktivierten Proben sich ähnlich repassivieren wie die potentiostatisch aktivierten. Die Repassivierung wird aber durch das Kriechen behindert, da der Stromdichteabfall flacher ist als im unbelasteten Fall.

Die gemessenen Stromdichte-Zeitverläufe in den Abb. 25 und 26 sowie die Steigungswerte in Tab. 7 bestätigen im wesentlichen die Vorhersagen der Rechnung, zumindest in den Bereichen, in denen die doppeltlogarithmisch gezeichneten Kurven

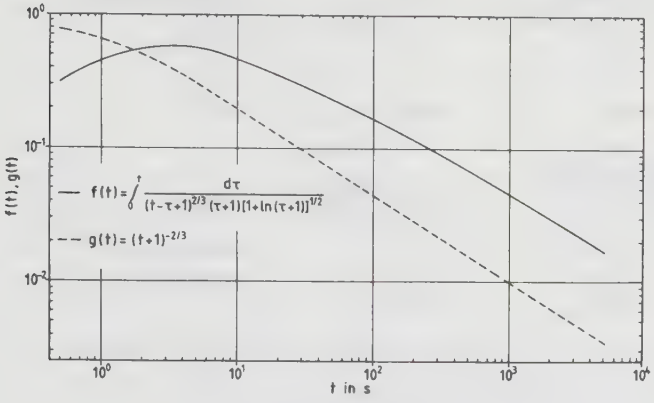


Abb. 27: Graphische Darstellung des Integrals nach Gleichung 13 a und der Funktion $(t+1)^{-2/3}$

einigermaßen linear verlaufen. Die Kurvenbereiche zu Anfang können naturgemäß nicht beschrieben werden, da der Schichtbildungsprozeß nicht berücksichtigt wurde. Dasselbe gilt für den am Versuchsende sich einstellenden stationären Endwert. Daß nach dem Modell die Stromdichtewerte an den belasteten Proben höher liegen sollen als an den unbelasteten, wird im Experiment nicht bestätigt. Dies liegt daran, daß in der Rechnung angenommen wird, daß sich bei Belastung die gesamte Oberfläche aktiviert, in Wahrheit aber nur der Anteil, den die Grobgleitung liefert, repassiviert werden muß.

Aus den Abb. 25 und 26 wird deutlich, daß sich sensibilisierte und lösungsgeglühte Proben hinsichtlich des Stromdichte-Zeit-Verhaltens nicht unterscheiden. Am sensibilisierten Stahl

ist aber während der Versuche IK aufgetreten, deren Ausmaß mit zunehmender anodischer Polarisation geringer wurde (Abb. 28). Bei 0,7 V verschwindet sie gänzlich. Chrom ist bei hohen Potentialen also zum Aufbau der bestmöglichen

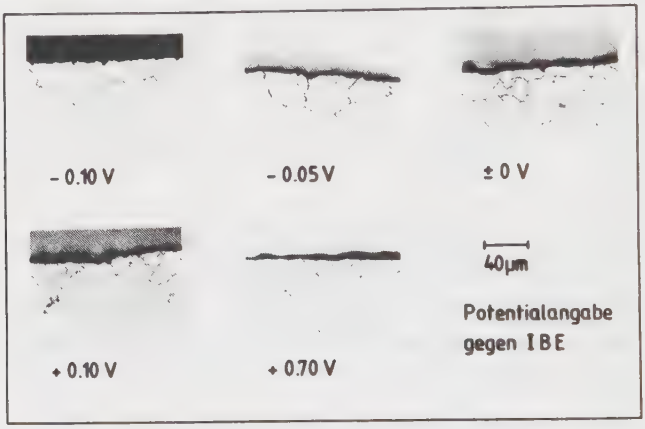


Abb. 28: Potentialabhängigkeit der IK am sensibilisierten X5CrNi189, r=1,9; T=300 °C

Schutzschicht nicht mehr erforderlich. Dieser Befund leuchtet ein, denn bei genügend anodischer Polarisation überziehen sich auch reines Eisen und Nickel mit schützenden Deckschichten (s. Abb. 11).

Die Stromdichte-Zeit-Verläufe gemessen an Incoloy 800 in der Lösung mit dem r-Wert 3 sehen in der doppeltlogarithmischen Auftragung aus wie die oben für den X5CrNi189 gezeigten. Eine erneute Wiedergabe ist nicht nötig. Die errechneten Steigungen im linearen Kurvenast sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Steigung der Passivierungs- und Repassivierungskurven des Incoloy 800 in der Lösung mit r=3

Potential in V VS IBE	m (Passivierung)	m (Repassivierung)
0,7	$0,96 \pm 2.10^{-3}$	$0,47 \pm 2.10^{-3}$
0,1	$0,66 \pm 1.10^{-3}$	--*
0	$0,52 \pm 2.10^{-3}$	0,36± 0,01
-0,05	$0,54 \pm 3.10^{-3}$	--**

* : Probe bei Belastung gebrochen

** : Vorzeichenwechsel in der Stromdichte

Wieder liegen die Werte bei 0 V und -0,05 V bei etwa 1/2, bei 0,1 V bei 2/3. Die stationäre Stromdichte bei 0 V war anodisch und betrug 3.10^{-2} A/m^2, bei -0,05 V war sie kathodisch. Der an den SPK mit 3 mV/min gefundene Aktivbereich verschwindet also im stationären Zustand. Aus dem Rahmen fällt der Versuch bei 0,7 V. Die daraus erhaltene Kurve ist in Abb. 29 dargestellt.

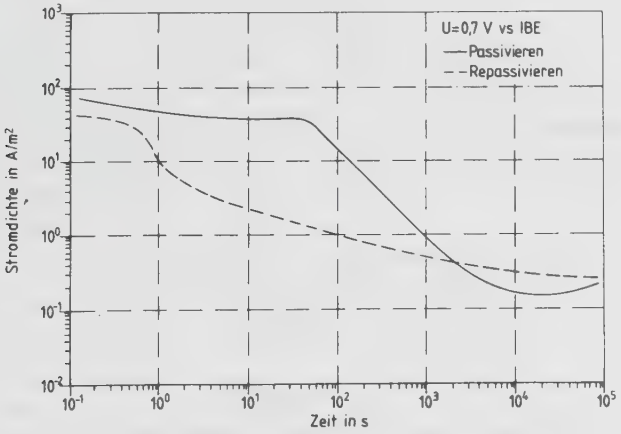


Abb. 29: Stromdichte-Zeit-Verlauf bei 0,7 V an Incoloy 800 in der Lösung mit r=3; T=300 °C

Die Passivierungskurve hat Ähnlichkeit mit der des X5CrNi189 bei -0,05 V. Wie dort ist die Ausbildung der Schicht stark verzögert. Das Schichtwachstum verläuft aber am Incoloy 800 bei 0,7 V wesentlich schneller als bei den übrigen Potentialen, kenntlich am Zeitexponenten m mit ungefähr 1. Die zugehörige Repassivierungskurve hat das übliche Aussehen, nur daß in ihr die Stromdichte ab 3000 s höher liegt als in der Passivierungskurve. Ob sich dadurch andeutet, daß der Werkstoff bei diesem Potential möglicherweise SpRK-empfindlich ist, kann nicht gesagt werden. Ein Schliff von dieser Probe existiert nicht. Schliffbilder gibt es aber von denen, die bei 0 V und -0,05 V untersucht wurden (Abb. 30). Die Potentiale liegen im Aktivbereich bzw. im Übergang aktiv/passiv der SPK, die mit 3 mV/min aufgenommen wurde (s. Abb. 18).

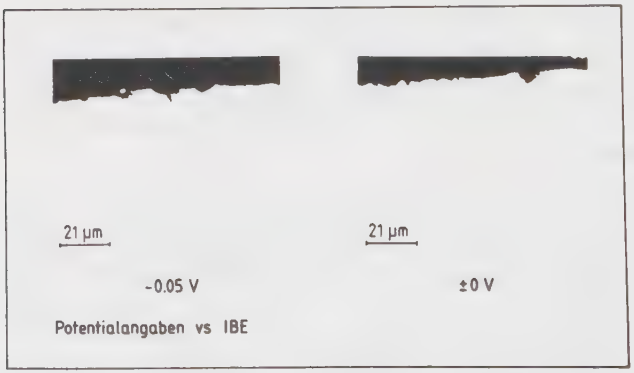


Abb. 30: Oberflächenrisse an Incoloy 800, geprüft bei 0 V und -0,05 V in der Lösung mit r=3; T=300 °C

In beiden Fällen deuten sich oberflächliche Risse an. Möglicherweise ist der Werkstoff also dort SpRK-anfällig, was durch die Lage der beiden Prüfpotentiale in den SPK verständlich wäre. In einer nachfolgenden Arbeit /56/ am gleichen Versuchssystem wurden in SpRK-Experimenten unter konstanter

Last diese Vermutungen zum Teil bestätigt. Während bei -0,05 V SpRK zu finden war, trat bei 0 V IK und SpRK auf. Bei 0,7 V wurde kein Versuch durchgeführt. Bei 0,3 V erlitt der Werkstoff jedoch grobe IK. Durch die mechanische Belastung wurden die Kerben zum Teil aufgezogen und nachkorrodiert. Dies wäre eine Erklärung dafür, daß die stationäre Stromdichte an der belasteten Probe bei 0,7 V höher ist als an der unbelasteten.

5.5.3 Versuche unter konstanter Balkenabzugsgeschwindigkeit in der Lösung mit r=1,9 bei 300 °C

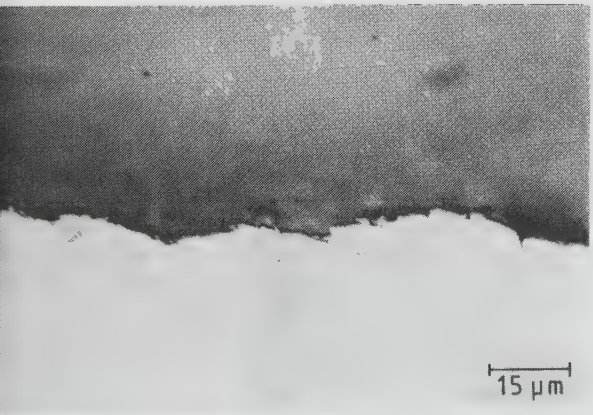
Am sensibilisierten Stahl wurden zwei Versuche im CERT-Autoklaven am Ruhepotential durchgeführt. Die auf die Probenlänge bezogene relative Abzugsgeschwindigkeit war im einen Fall 8.10^{-5} s^{-1}, im anderen 8.10^{-6} s^{-1}. Im ersten Versuch mit 8.10^{-5} s^{-1} traten zwei Schwachpunkte der Apparatur zutage. Die Glasdurchführung versagte kurz vor dem Abkühlen des Autoklaven. Das Glas wurde durch den Wasserdampf aufgelöst. Auch die Abdeckung der Klebestelle für die Dehnmeßstreifen auf dem Kraftmeßstab hielt dem Wasserdampf bei 300 °C nicht stand. Als Folge davon wurde auch der Aluminiumoxidkleber angegriffen, so daß die Kraftmeßdose unbrauchbar wurde. Die Aufnahme eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms gelang daher nicht. Die Beurteilung der Versuche konnte nur auf metallographischem Weg erfolgen. Abb. 31 zeigt Bilder vom Längsschliff der Probe aus dem Experiment mit 8.10^{-5} s^{-1}. Teilbild a belegt durch die starke Einschnürung, daß die Probe duktil zu Bruch ging.

Teilbild b zeigt Andeutungen von Kerben. Ob diese inter- oder transkristallin verlaufen, kann nicht gesagt werden, da vor einer weiteren Auswertung die Probe durch die Präparation unbrauchbar wurde.

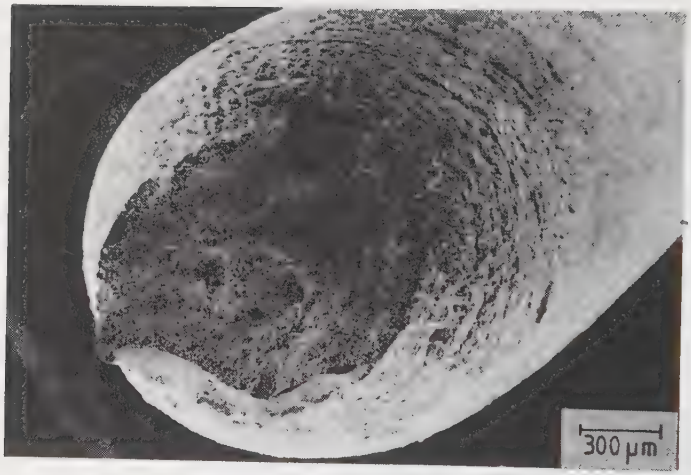
Auch unter der zügigen Beanspruchung mit 8.10^{-6} s^{-1} riß der Stahl duktil. Das Erscheinungsbild des Bruches im REM, gezeigt in Abb. 32, gleicht dem, das beim Gewaltbruch unter schlagartiger mechanischer Belastung auftrat (Abb. 24).

Abb. 31:
Schliffbilder von der Probe aus dem CER-Versuch mit $8.10^{-5}s^{-1}.U_R$;r=1,9; 300 °C

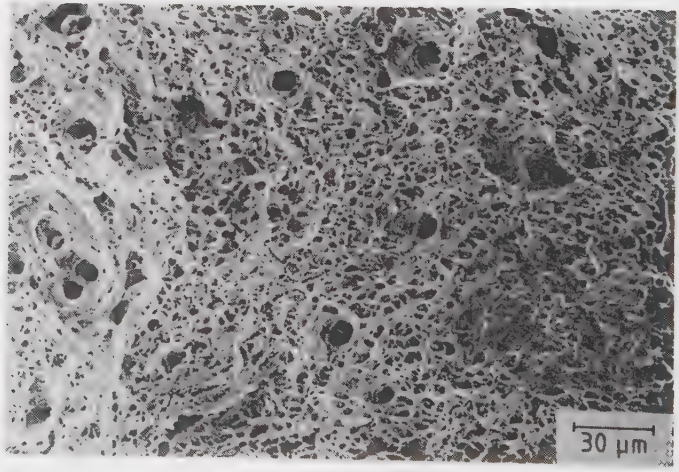
a) Einschnürung



b) Kerben am Schaft

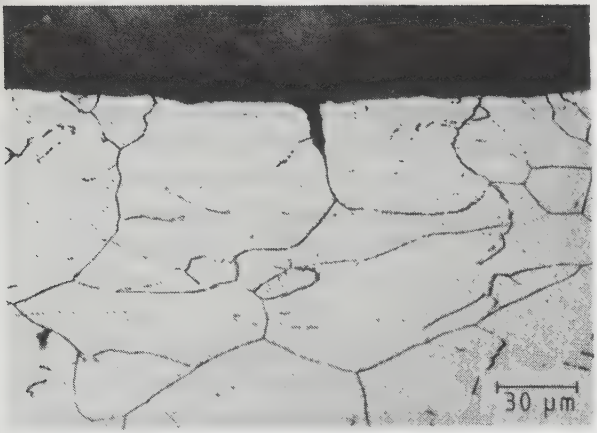


a) Einschnürung

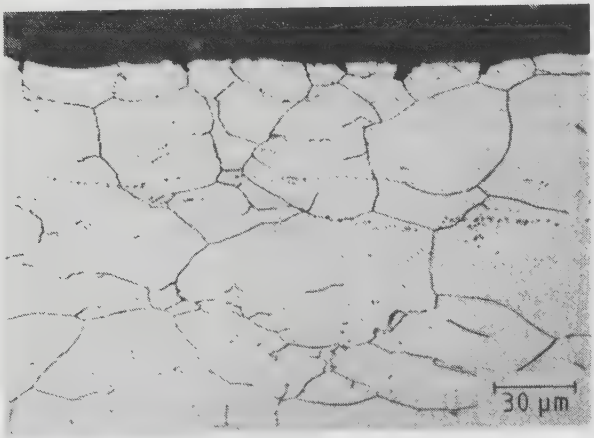


b) Detail von de
Bruchfläche

Abb. 32: Erscheinungsbild des Bruches bei zügiger Belastung mit $8.10^{-6}s^{-1}$; U_R; r=1,9; T=300 °C



a) Interkristalliner Anriß in der Nähe der Einschnürung



b) Oberflächliche interkristalline Anrisse am Probenschaft

Abb. 33: Längsschliff, geätzt in V_2A-Beize, von der Zugprobe aus dem CER-Versuch mit $8.10^{-6}s^{-1}$

Abb. 33 zeigt Bilder vom Längsschliff durch die Probe. Die Anrisse sind deutlich interkristallin und in der Nähe der Einschnürung länger als am restlichen Probenschaft (Teilbilder a und b von Abb. 33). Die Anrisse sind durch die zügige Belastung aufgeweitet und möglicherweise nachkorrodiert. Bedenkt man die relativ kurze Belastungszeit (10 h) und vergleicht die Anrißtiefe mit der, die bei konstanter Last nach 140 h erhalten wurde (Abb. 23), so wird deutlich, daß unter konstanter Abzugsgeschwindigkeit die IK stärker beschleunigt wurde als unter konstanter Last. SpRK konnte erneut nicht ausgelöst werden. Auch unter diesen Versuchsbedingungen ist der Stahl dagegen immun.

5.6 Modell zur Abschätzung der Gefährdung des Stahls X5CrNi189 durch lokalisierte Korrosion in der Phosphatlösung r=1,9

Erleidet ein Bauteil oder eine Probe SpRK, so ist der Angriff auf einen Bruchteil der Oberfläche, nämlich die Spitze eines oder mehrerer sich ausbreitender Risse beschränkt. Der übrige Teil bleibt dagegen unangegriffen. Bezeichnet man mit Korrosion allgemein die Schädigung eines Werkstoffs durch seine Wechselwirkung mit dem ihm umgebenden Medium, so stellt die SpRK eine Form der lokalisierten Korrosion dar, deren Besonderheit in der gleichzeitigen Wirkung einer mechanischen Komponente besteht. Im einfachen Bild zur Beschreibung des Ablaufs der SpRK durch die bevorzugte Auflösung entpassivierter Gleitstufen sorgt plastische Dehnung am Rißgrund dafür, daß er im Zustand aktiver Auflösung verbleibt. Die spannungsfreien Rißflanken dagegen können sich repassivieren. Vom Standpunkt der Elektrochemie sind dann die Zusammensetzung der Lösung und der Verlauf des elektrostatischen Potentials im Riß interessant. Beide Größen verändern sich mit der Rißtiefe und dem aktiven Auflösungsstrom am Rißgrund. Auch die Geometrie hat sicherlich einen wichtigen Einfluß. Losgelöst vom Problem der SpRK gilt das allgemeiner auch für Kerben, die durch andere Vorgänge als plastische Verformung an ihrem Grund aktiv sind und passive Wände besitzen.

Um zu diesem Problemkreis eine Modellrechnung zur Bestimmung der Konzentrations- und Potentialprofile durchführen zu können, sind stark vereinfachende Annahmen zu treffen.

Als physikalisch-chemisches Modell dient eine Kerbe noch nicht näher bestimmter Geometrie in der passiven Werkstoffoberfläche. Die Kerbwände sind ebenfalls passiv. Am Kerbgrund löst sich das Material aktiv auf.

$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2\ e^{-} \qquad (14)$$

Beim hier interessierenden rostfreien Stahl entstehen so Fe^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen. Zur Vereinfachung der Rechnung wird ein Anteil des Chroms an der Auflösung nicht betrachtet. In einer nachfolgenden homogenen chemischen Reaktion hydrolisieren die Kationen:

$$Me^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Me(OH)^{+} + H^{+} \qquad (15)$$

In der bei den Versuchen verwendeten Phosphatlösung ist zudem das Puffergleichgewicht auch im Kerb eingestellt:

$$HPO_4^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons H_2PO_4^{-} \qquad (16)$$

Die Elektrodenbruttoreaktion am Kerbgrund ergibt sich aus der Summe der Reaktionsgleichungen (14) bis (16).

$$Me + H_2O + HPO_4^{2-} \rightarrow Me\ (OH)^{+} + H_2PO_4^{-} + 2\ e^{-} \qquad (17)$$

Die Hydrolysereaktion bedarf noch einer Erläuterung. Es wurde nur die erste Stufe in das Modell einbezogen. In Wahrheit ist aber damit zu rechnen, daß in einem weiteren Schritt $Me(OH)_2$ gebildet wird, das als feste Phase ausfallen kann. In nachfolgenden Reaktionen ist auch die Entstehung von Oxiden möglich. Das Modell soll hauptsächlich auf 300 °C Anwendung finden. Die für eine Berücksichtigung der oben genannten Gleichgewichte nötigen thermodynamischen Daten sind für diese Temperatur nicht bekannt. In bewußt starker Vereinfachung wurde daher als Hydrolysereaktion nur die nach Gleichung (15) angenommen.

Um die zusätzliche pH-Werterniedrigung des zweiten Hydrolyseschritts mit einfließen zu lassen, soll das Gleichgewicht der ersten Hydrolysestufe (15) überwiegend auf der Seite der $Me(OH)^+$ liegen. Daraus folgt, daß die Konzentration von Me^{2+} vernachlässigbar klein wird.

Angepaßt an die Versuche besteht die Hauptlösung außerhalb des Kerbs im Modell aus einem Gemisch von Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4. Als Erweiterung wird noch die Anwesenheit eines Salzes mit einem aggressiven Anion, nämlich NaCl, in die Betrachtung einbezogen. Diese Verbindungen sind in wäßriger Lösung starke Elektrolyte und somit vollständig dissoziiert.

Der mathematische Aufwand für die nachfolgende Durchrechnung des Modells ist unter Verwendung einer quasistationären Näherung am geringsten. In dieser Näherung werden stationäre Konzentrations- und Potentialverteilungen in der Kerblösung für unterschiedliche Kerbtiefen und Aktivstromdichten am Kerbgrund berechnet. Das Tiefenwachstum des Kerbs schreitet in diesem Bild über stationäre Zwischenzustände fort. Eine weitere Möglichkeit zur Vereinfachung liefern die Versuche. Die stationären Passivstromdichten sind etwa vier Größenordnungen niedriger als die Auflösungsstromdichten des filmfreien Stahls, wie die Passivierungsversuche in Abschnitt 5.5.2 zeigten. Der Beitrag der passiven Wände zum Strom aus dem Kerb heraus kann vernachlässigt und das Problem eindimensional behandelt werden. Die Ortskoordinate hat ihren Ursprung an der Mündung und weist in den Kerb hinein.

Zur Formulierung der Flüsse der an der Elektrodenbruttoreaktion beteiligten Spezies wird die Transportgleichung aus der Theorie der verdünnten Lösungen verwendet. Wechselwirkungen der Ionen untereinander werden nicht berücksichtigt, oder anders ausgedrückt, alle Aktivitätskoeffizienten werden identisch eins gesetzt. Dies ist sicherlich die härteste Annahme im Modell. In Angriffsstellen lokalisierter Korrosion ist nämlich mit Elektrolytlösungen von Konzentrationen zu rechnen, die jenseits des Gültigkeitsbereichs der obigen Transportgleichung liegen. Inwieweit ihre Anwendung dennoch sinnvoll

ist, hat Newman /83/ eingehend diskutiert. Er kommt zu dem Schluß, daß damit zumindest eine halbquantitative Lösung von Problemen im Zusammenhang mit lokalen Korrosionserscheinungen erreicht werden kann. Mehr ist durch die eigene Modellrechnung auch nicht angestrebt. Somit lautet die Gleichung für den Fluß der Teilchensorte i unter der gleichzeitigen Wirkung eines Konzentrations- und Potentialgradienten, wenn Konvektion vernachlässigt wird:

$$N_i = -qD_i \left[c_i' + z_i c_i \, (F/RT) \; \phi'\right] \qquad (18)$$

N_i: Fluß der Teilchensorte i in Mol/s
D_i: Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i in cm^2/s
c_i: Konzentration der Teilchensorte i in Mol/cm^3
z_i: Ladung der Ionen der Sorte i
ϕ : elektrostatisches Potential in V
q : Querschnittsfläche des Kerbs in cm^2
F : Faradaykonstante
R : molare Gaskonstante
T : absolute Temperatur

Die Flußgleichung läßt sich nach der Einführung der dimensionslosen Größen

$$\Phi = F\phi \; /RT$$

und

$$X = x/X_o$$

wobei X_o die Kerbtiefe bedeutet, und dem Ersatz des Differentialopersators

$$d/dx = (1/X_o) \; d/dX$$

umschreiben:

$$J_i = -(qD_i/X_o) \; (\zeta_i' + z_i \zeta_i \Psi') \qquad (19)$$

Um die Abhängigkeit von X zu verdeutlichen, wurde anstelle von $N_i(x)$ für den Fluß $J_i(X)$ geschrieben, ebenso $\zeta_i(X)$ und für $c_i(x)$ und $\psi(X)$ für $\phi(x)$

Die weitere Rechnung folgt dem Vorgehen nach Vetter /84/. Im nächsten Schritt ist die Massenbilanz der am Umsatz beteiligten Stoffe aufzustellen. Dazu werden die Flüsse der Atomsorten Me, O, H, Na, Cl und P betrachtet. Um die Indizierung zu erleichtern, werden die Reaktionspartner wie in Tab. 9 durchnummeriert:

Tabelle 9: Indizierung der Reaktionspartner

Stoff	$Me(OH)^+$	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$	H_2O	Na^+	Cl^-
Index	1	2	3	4	5	6

Damit lautet die Massenbilanz:

$$J_{Me} = = J_1 \qquad (20)$$
$$J_o = J_1 + 4\,J_2 + 4\,J_3 + J_4 = 0 \qquad (21)$$
$$J_H = J_1 + J_2 + 2\,J_3 + 2\,J_4 = 0 \qquad (22)$$
$$J_p = J_2 + J_3 = 0 \qquad (23)$$
$$J_{Na} = J_5 = 0 \qquad (24)$$
$$J_{Cl} = J_6 = 0 \qquad (25)$$

Für J_{Me} gilt:

$$J_{Me} = J_1 = -(qD_1/X_o)\,(\zeta_1' + \zeta_1\,\psi') = -I\,f \qquad (20a)$$

f ist die aktive Oberfläche im Kerbgrund, I steht als Abkürzung für den Ausdruck

$$I = i/z_1F,\ [\ Mol/cm^2\ s\ ]$$

wobei i die Auflösungsstromdichte bedeutet. Nach Umstellen der Gleichungen (20) bis (25) und Einsetzen von Gleichung (20a) ergibt sich ein System von fünf gekoppelten Differentialgleichungen:

$$\zeta_1' + \zeta_1\Psi' = \eta_1 \qquad (26)$$
$$\zeta_2' - 2\,\zeta_2\Psi' = -\eta_2 \qquad (27)$$
$$\zeta_3' - \zeta_3\Psi' = \eta_3 \qquad (28)$$
$$\zeta_5' + \zeta_5\Psi' = 0 \qquad (29)$$
$$\zeta_6' - \zeta_6\Psi' = 0 \qquad (30)$$

mit: $\eta_i = (I\,X_o/D_i)\ \ (f/q)\ \ [Mol/cm^3]$

Um das System eindeutig nach den Konzentrationen und der Potentialfunktion lösen zu können, fehlt noch eine Bestimmungsgleichung. Sie liefert die Elektroneutralitätsbedingung, die an jedem Ort im Kerb eingehalten sein muß:

$$\Sigma\, z_i\, \zeta_i = 0 \qquad (31)$$

Zur weiteren Rechnung werden alle Diffusionskoeffizienten D_i gleichgesetzt und mit D bezeichnet. Dann haben auch die η_i nur noch einen einzigen Wert :

$$\eta = (IX_o/D)\ (f/q)$$

Aufsummieren der Gleichungen (26) bis (30) liefert jetzt unter Ausnützen der Elektroneutralität (31):

$$\zeta_1' + \zeta_2' + \zeta_3' + \zeta_5' + \zeta_6' = \eta \qquad (32)$$

Erneute Benützung von Gleichung (31) in der Form:

$$\zeta_1 + \zeta_5 = 2\zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_6$$

ergibt aus der Beziehung (32)

$$3\zeta_2' + 2\zeta_3' + 2\zeta_6' = \eta \qquad (32a)$$

Werden Gleichung (27) mit dem Faktor 3, Gleichung (28) und (30) mit dem Faktor 2 multipliziert und ebenfalls aufsummiert, erhält man einen Ausdruck der Form:

$$3\zeta_2' + 2\zeta_3' + 2\zeta_6' - 2\Psi'\,(3\zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_6) = -\eta \qquad (33)$$

Daraus ergibt die Verwendung der Gleichung (32 a) eine nach der Potentialfunktion auflösbare Formel

$$\Psi' = \eta/(3\zeta_2 + \zeta_2 + \zeta_6) \qquad (34)$$

Einsetzen von (34) in (27), (28) und (30) liefert ein System von drei nichtlinearen, gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung, dessen Lösung existiert und immer eindeutig ist, solange nicht alle drei Konzentrationen ζ_2, ζ_3 und ζ_6 gleichzeitig null sind.

$$\zeta_2' = \eta\,[-1 + (2\zeta_2/3\zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_6)] \qquad (27a)$$

$$\zeta_3' = \eta\,[1 + (\zeta_3/3\zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_6)] \qquad (28a)$$

$$\zeta_6' = \eta\ \zeta_6/(3\zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_6) \qquad (30a)$$

Ist dieses System gelöst, so kann nach (34) Ψ' berechnet und integriert werden. Mit der Kenntnis von Ψ' lassen sich außerdem die noch fehlenden Kationenkonzentrationen ζ_1 und ζ_5 aus den Gleichungen

$$\zeta_1' = -\zeta_1\,\Psi' + \eta \qquad (26a)$$

und

$$\zeta_5' = -\zeta_5\,\Psi' \qquad (29a)$$

bestimmen. Die Bedingung $\zeta_6 = 0$ hat auf die Lösbarkeit der Gleichungen keinen Einfluß. Sie gelten unabhängig davon, ob in der Hauptlösung Chlorionen anwesend sind oder nicht. Die Berechnung des pH-Werts ermöglicht das Puffergleichgewicht (16).

$$pH = -\lg\,(K\zeta_2\ /\ \zeta_3) \qquad (35)$$

Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (16) beträgt bei Raumtemperatur und Normaldruck $6{,}2.10^{-8}$ Mol/l /55/. Ein Wert für K ist bis 290 °C zugänglich /85/, ist aber dann mit erheblicher Unsicherheit behaftet. Bei 300 °C ist K nicht bekannt.

Deshalb wird

$$\tilde{pH} = -lg\ (C_{H^+}/K) = -lg\ (\zeta_2/\zeta_3)$$

definiert.

Als Wert für den Diffusionskoeffizienten wurde bei Raumtemperatur der übliche Wert von 10^{-5} cm^2/s angenommen. Auf der Grundlage einer temperaturunabhängigen Aktivierungsenergie der Diffusion von 24 kJ/Mol /86/ ergibt eine Abschätzung 10^{-3} cm^2/s für 300 °C.

Die Zusammensetzung der Hauptlösung entspricht der Versuchslösung mit r=1,9, die auf Kosten von Na^+ 10^{-6} Mol/l $Me(OH)^+$ enthalten soll. Die Konzentrationen der Phosphationen sind bei diesem r-Wert 0,04 Mol/l $H_2PO_4^-$ und 0,36 Mol/l HPO_4^{2-}. Das ergibt rechnerisch einen pH-Wert von 8,3, wogegen der gemessene bei 7,8 liegt. Der Unterschied kommt dadurch zustande, daß der nach Gleichung (35) berechnete Wert die Konzentration, die Messung jedoch die Aktivität von H^+ widerspiegelt. Falls zusätzlich noch die Anwesenheit von Cl^- berücksichtigt werden sollte, wurde seine Menge mit 0,01 Mol/l angenommen. Die Na^+-Konzentration wurde immer so eingestellt, daß die Hauptlösung elektrisch neutral war. Die genannten Konzentrationen sind gleichzeitig für die Rechnung Randbedingungen bei X=0, ebenso wie der Wert 0 V für das elektrostatische Potential.
Bis zu diesem Zeitpunkt fehlt noch eine Angabe zur Kerbgeometrie und zum für die Rechnung wichtigen Verhältnis von aktiver Kerbgrundfläche zu Kerbquerschnitt f/q. Als Kerbformen werden im Modell der rechteckige Schlitz und der stumpfe Keil verwendet. Sie sind in Abb. 34 dargestellt. Beim Schlitz ist f/q unabhängig von X immer gleich eins. Der Zusammenhang zwischen X und f/q für den Keil ist in der Abb. 34 abzulesen.

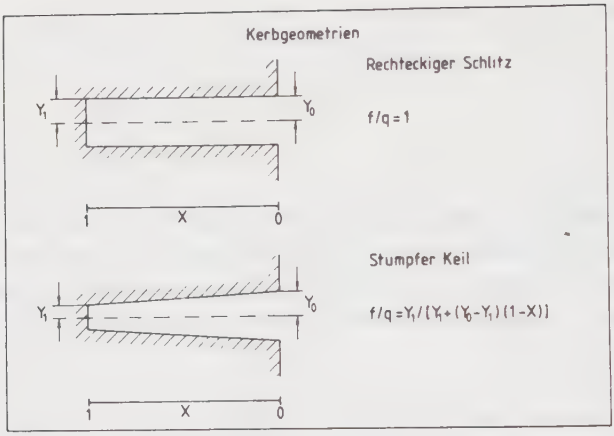


Abb. 34: Kerbformen

Das System der Gleichungen (27a), (28a) und (30a) und die einfachen Differentialgleichungen (26a) und (29a) wurden nach dem numerischen Verfahren von RUNGE-KUTTA /87/ gelöst. Diese Methode ist numerisch stabil und für die angestrebte halbquantitative Aussage auf jeden Fall ausreichend genau. Um sicherzustellen, daß die errechneten Konzentrationswerte sinnvoll sind, wurden sie in Gleichung (31) eingesetzt und überprüft, ob mit ihnen die Elektroneutralität für jedes X gewährleistet ist. Die Berechnung wurde für beide Kerbformen durchgeführt, beim stumpfen Keil zusätzlich für unterschiedliche Werte des Verhältnisses von Kerböffnungs- zu Kerbgrundfläche. Als Temperaturen wurden Raumtemperatur und 300 °C eingesetzt, wobei die Änderung der Temperatur nur den Diffusionskoeffizienten in der beschriebenen Weise beeinflußt. Die Elektrodenbruttoreaktion bleibt davon unberührt.

Als Lösung der Differentialgleichungen ergeben sich Konzentrations- und Potentialverläufe für Kerben mit diskreten Werten des Parameterproduktes I X_o. Sie sind so beschaffen, daß durch Auftragung der jeweiligen Konzentrations- und Potentialwerte bei X=1, entsprechend $x=X_o$, die Profile für einen Kerb beliebiger Tiefe in Abhängigkeit vom Produkt i x erhalten werden können. Dazu ist natürlich vorher I in die aktive Auflösungsstromdichte zurückzurechnen. Die Tiefe X_o der Einzel-

kerben wird umgedeutet als Ortsvariable im Gesamtkerb. Folgerichtung ist dann wieder c als Symbol für die Konzentration und ø für das Potential in den Darstellungen zu setzen.

Die Rechnung ergab, daß bei einem bestimmten Wert vom Produkt aus Auflösungsstromdichte und Kerbort, $(i\ x)_M$, die Konzentration von HPO_4^{2-} null wird. Der Puffer ist dann erschöpft, und das Modell verliert für Kerben mit i x-Werten größer als $(i\ x)_M$ seine Gültigkeit. Dort können, ohne daß die Pufferung den Vorgang behindert, stark saure Lösungen entstehen.

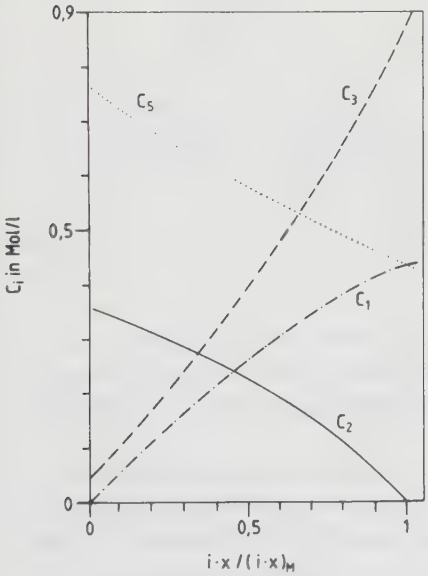


Abb. 35: Konzentrationsverläufe der Ionen in Abhängigkeit vom Verhältnis $(i\ x)/(i\ x)_M$ im Falle einer chloridfreien Hauptlösung

Wie die Konzentrationsverläufe der Ionen im Kerb aussehen, zeigt Abb. 35 für den Fall einer chloridfreien Hauptlösung. Die Auftragung in Abhängigkeit vom Verhältnis $(i\ x)/(i\ x)_M$ liefert ein einziges Bild für die angenommenen Kerbgeometrien und Temperaturen. Der Einfluß der letztgenannten Parameter steckt in der Größe $(i\ x)_M$. Ihre Wirkung verdeutlicht Abb. 36. In ihr ist, wieder bei chloridfreier Hauptlösung, das Verhältnis $c_2/c_2^{\,o}$ für verschiedene Kerbgeometrien, ausgedrückt durch den Quotienten Y_o/Y_1 (s. Abb. 34), als Funktion von i x darge-

stellt. $(ix)_M$ ist der Abszissenwert, bei dem $c_2/c_2^o = 0$ gilt. Multipliziert man die Zahlenwerte auf der Abszisse mit dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei der Temperatur T(D(T)) zu dem bei Raumtemperatur (D(298)), so kann man das Diagramm für eine bestimmte Temperatur T lesen. Die Abb. 36 zeigt, daß bei gleicher Temperatur $(i\ x)_M$ umso kleiner wird,

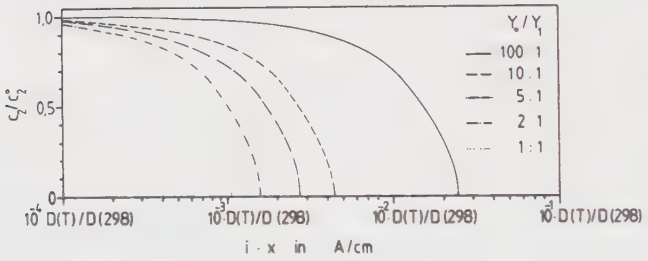


Abb. 36: Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses C_2/C_2^o (Diphosphatanion) von i x bei unterschiedlichen Kerbgeometrien und Temperaturen

je kleiner der Quotient Y_o/Y_1 ist. $Y_o/Y_1 = 1$ bedeutet den rechteckigen Schlitz. In ihm wird somit der Puffer bei vorgegebener Auflösungsstromdichte bei der geringsten Tiefe erschöpft. $(i\ x)_M$ wird andererseits bei einem Kerb mit fester Geometrie mit steigender Temperatur größer. Dahinter steht die Annahme, daß mit zunehmender Temperatur der Diffusionskoeffizient und mit ihm die Beweglichkeit der Ionen zunimmt, wobei der Mechanismus des Transportvorgangs als unverändert betrachtet wird, was im Ansetzen einer temperaturunabhängigen Aktivierungsenergie der Diffusion zum Ausdruck kommt. Durch die höhere Beweglichkeit ist dafür gesorgt, daß bei gegebenem i und erhöhter Temperatur die Pufferung in tieferen Kerben

als bei Raumtemperatur erhalten bleibt. Bei 300 °C muß ein Kerb theoretisch 100 mal tiefer sein als bei 25 °C, damit die Pufferkapazität erschöpft ist.

Sind Chlorionen in der Hauptlösung anwesend, so reichern sie sich bei $(i\ x)_M$ auf etwa das Doppelte ihrer Konzentration außerhalb des Kerbs an. $(i\ x)_M$ wird verglichen mit der chloridfreien Lösung geringfügig kleiner. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 37 am Beispiel des rechteckigen Schlitzes bei Raumtemperatur gezeigt. Eine Übertragung des Diagramms auf 300 °C ist wieder durch Multiplikation der Abszissenwerte mit D(573)/D (298) möglich.

In Abb. 38 ist dargestellt, wie sich pH, $\widetilde{pH}$ und elektrostatisches Potential $\varnothing$ mit $(i\ x)/(i\ x)_M$ ändern. In dieser Auftragung sind wiederum die Einflüsse von Kerbgeometrie und Temperatur, soweit sie von der Ionenbeweglichkeit herrühren, eliminiert. Da nicht die dimensionslose Potentialfunktion gezeichnet ist, tritt die Temperatur auf der Potentialachse nochmals in Erscheinung, denn es galt ja:

$$\varnothing = \Phi\ R\ T/F$$

Die Zahlenwerte auf der Φ-Achse sind mit dem Faktor T/298 zu multiplizieren, um den Wert des elektrostatischen Potentials bei der Temperatur T zu erhalten. Wie Abb. 38 zeigt, nimmt $\varnothing$ bei Erhöhung von $(i\ x)/(i\ x)_M$ mit annähernd konstanter Steigung zu. Bei 300 °C beträgt sein Wert bei $(i\ x)_M$ 0,028 V. Die Pufferkapazität, erkenntlich am pH- und $\widetilde{pH}$-Wert, bleibt bis nahezu zum Maximalwert von i x erhalten.

Die Modellrechnung erbrachte, daß für einen bestimmten Wert von i x, nämlich $(i\ x)_M$, die Konzentration des HPO_4^{2-}-Ions auf Null zurückgeht. Oberhalb $(i\ x)_M$ ist die Entstehung saurer Kerblösungen und dadurch unter Umständen lokalisierte Korrosion möglich. Die Experimente lieferten 0,1 A/cm^2 als obere Grenze für die Auflösungsstromdichte des schichtfreien Stahls bei 300 °C. Ein rechteckiger Schlitz, der die gefährlichste Geometrie darstellt, wird unter diesen Bedingungen bis zu

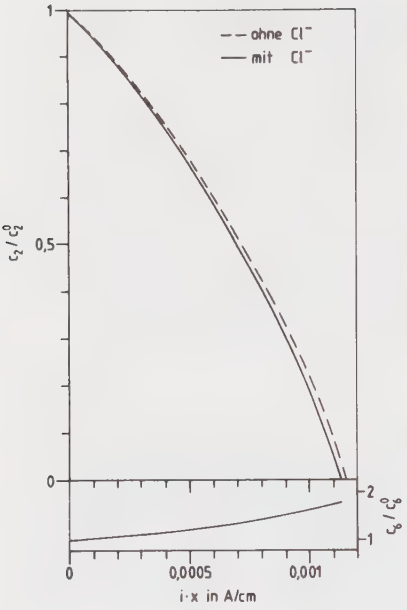


Abb. 37:
Chlorionenanreicherung und Veränderung von C_2/C_2^o durch die Chlorionen im rechteckigen Schlitz bei Raumtemperatur

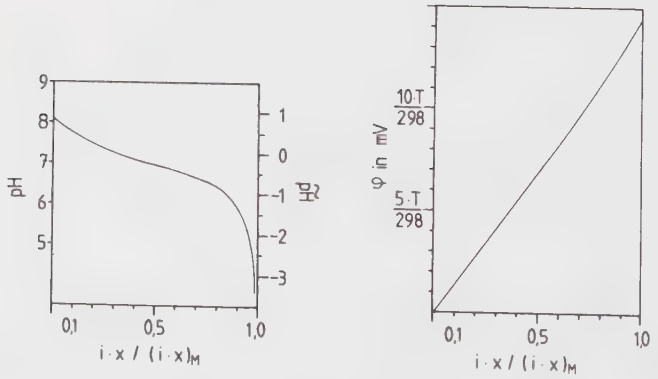


Abb. 38: pH, $\tilde{pH}$ und elektrostatisches Potential in Abhängigkeit vom Verhältnis $(i\ x)/(i\ x)_M$

einer Tiefe von mehr als einem Zentimeter gepuffert. Es stellt sich nun die Frage, ob eine derartige Tiefe in der chloridfreien Phosphatlösung überhaupt durch Korrosion entstehen kann. Dazu wird das Verhalten einer Stelle auf der Stahloberfläche betrachtet, die sich aufgrund einer nicht näher festgelegten Einwirkung aktiviert hat. Die Versuche zeigten, daß die Stromdichte an einer aktiven Probe im wesentlichen nach dem Zeitgesetz

$$i = i_o \, (t/t_o)^{-m}$$

fällt. m ist, abhängig vom Elektrodenpotential, 1/2 oder 2/3. Damit wird die Tiefe eines rechteckigen Schlitzes mit passiven Wänden in Abhängigkeit von der Zeit berechenbar. Dazu wird angenommen, daß der Strom allein durch anodische Auflösung des aktiven Grundes zustandekommt, was die größtmögliche Tiefe des Kerbs ergeben sollte. Die Zeitabhängigkeit des Tiefenwachstums berechnet sich nach Integration und unter Verwendung des Faraday'schen Gesetzes zu:

$$X_o = [\, 1/(-m + 1)] \;\; (V_M \, i_o/2F) \;\;\; (t/t_o)^{-m+1}$$

V_M ist das Molvolumen des Stahls, hier mit 10 cm^3/Mol eingesetzt. Die anderen Symbole haben ihre bereits früher festgelegte Bedeutung. Im Sinn einer Maximalabschätzung wird für i_o der höchste experimentell ermittelte Wert von 0,1 A/cm^2 benutzt. Nach 10^4 s wurde in den Passivierungsversuchen die Stromdichte stationär. Es wird angenommen, daß der Kerb nach Ablauf dieser Zeit stehenbleibt. Für m=2/3 liefert die Rechnung einen 3.10^{-4} cm tiefen Schlitz, für m=1/2 einen mit 10^{-1} cm Tiefe. In beiden Fällen ist der Puffer nach dem Modell noch aktiv. Die Lösung im Inneren unterscheidet sich nur wenig von der Hauptlösung, das Potential ist nur geringfügig vom außen angelegten verschieden. Eine saure Lösung kann sich somit nicht bilden. Alle wichtigen Voraussetzungen zur Auslösung lokalisierter Korrosion sind nicht gegeben. Möglich wäre höchstens noch Lochfraß, wenn in der Hauptlösung Chlorionen vorhanden sind. Eigene experimentelle Befunde zu diesem

Problem liegen nicht vor. Die Modellrechnung hatte ergeben, daß die Pufferung durch die Anwesenheit von Cl^- kaum beeinträchtigt wird. Somit sind auch saure Chloridlösungen erst bei hohen Kerbtiefen möglich, wenn angenommen wird, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des filmfreien Werkstoffs nicht durch Cl^- erhöht wird. Die Frage, ob Lochwachstum deshalb unmöglich wird, kann nicht beantwortet werden. Es ist aber anzunehmen, daß es durch den Puffer zumindest erschwert wird.

Eingangs wurde der Schlitz als Modell für einen Riß vorgestellt, der sich durch die Auflösung des Grundes ausbreitet. Der Rißgrund wird in dieser Vorstellung durch austretende Gleitstufen aktiv erhalten. Dazu muß aber die Gleitung auf die Spitze des Risses beschränkt werden, was nur möglich ist, wenn er bereits eine entsprechende Tiefe erreicht hat. Diese Situation tritt an einer glatten Zugprobe unter konstanter Last nicht auf. Das haben die Repassivierungsversuche gezeigt. Die austretenden Gleitstufen werden schneller passiviert als durch Abgleitung aktive Oberfläche nachgebildet werden kann. Die durch Korrosion der Gleitstufen möglicherweise entstehenden kleinen Kerben reichen nach der Modellrechnung nicht aus, um eine gefährliche Kerblösung entstehen zu lassen.

Die einzige Form der lokalen Korrosion ist IK, wenn der Stahl sensibilisiert ist. Die chromverarmten Säume lösen sich offensichtlich selbst in der Pufferlösung schneller auf als die Kornflächen. Der Unterschied in den Auflösungsgeschwindigkeiten ist aber klein, was sich in der geringen Eindringtiefe der IK ausdrückt.

6. Anhang

Neben den klassischen Methoden wie Strauß-, Streicher- oder Huey-Test fanden in jüngerer Zeit auch elektrochemische Meßverfahren Anwendung, um die Empfindlichkeit von rostfreien Cr-Ni-Stählen und Ni-Basislegierungen gegen IK zu untersuchen. Der EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation)-Test ging für 18-10 Cr-Ni-Stähle unter der Nummer ASTM G 5 in die amerikanischen Prüfnormen ein /89/. Zu seiner Durchführung wird eine Probe in einer Lösung bestehend aus 0,5 m H_2SO_4 +0,01 m KSCN von 30 °C zunächst bei -0,45 V_H 5 Minuten lang kathodisch aktiviert und anschließend bei +0,45 V_M für 2 Minuten passiviert. Von diesem Potentialwert ab wird sie schließlich mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/min in kathodische Richtung polarisiert, bis der Strom kathodisch wird. Während des Potentialrücklaufs aktivieren sich die chromverarmten Säume, und die dabei fließende Ladung dient als Maß für die Stärke der Sensibilisierung. Der EPR-Test wurde außer für 18-10 Cr-Ni-Stahl auch mit Erfolg für Incoloy 800 angewendet /90/. Das zweite Prüfverfahren stammt von Chung und Szklarska-Smialowska /91/. Es nutzt die Eigenschaft der chromverarmten Säume aus, in einer Lösung aus 1 m $HClO_4$+0,2 m NaCl ein negativeres Lochfraßpotential zu besitzen als das übrige Material. In der SPK erscheint im Passivbereich ein Stromdichtemaximum an sensibilisierten Proben, das an lösungsgeglühten fehlt. Bei potentiostatischer Polarisation am Peakpotential ist die Ladungsmenge, bezogen auf die Korngrenzenflächen, die während 2 h fließt, ein Maß für den Sensibilisierungsgrad.

In einer Reihe von Studienarbeiten (Dank gilt Th. Theuerkauf, K.Weickert, D. Pflaum, L.M. Gassa und A. Roth für die Durchführung der Arbeiten), die am hiesigen Institut in den Jahren 1982-1984 angefertigt wurden, wurden diese beiden Testmethoden auf die Legierungen Incoloy 800 und Inconel 600 angewendet. Vergleichend wurden die Werkstoffe in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen auch dem nach dem Stahl-Eisen-Prüfblatt (SEP) 1877 vorgeschriebenen Strauß- oder Streicher-Test unterzogen.

In einer ersten Versuchsreihe wurde Incoloy 800 untersucht, und zwar nach folgenden Wärmebehandlungen: a) 1050 °C/30 min im Vakuum/H_2O abgeschreckt und b) lösungsgeglüht wie unter a) +24 h 650 °C im Vakuum. Abb. 39 zeigt, daß nach dem Strauß-Test die Probe nach Glühung a) völlig immun gegen IK ist.

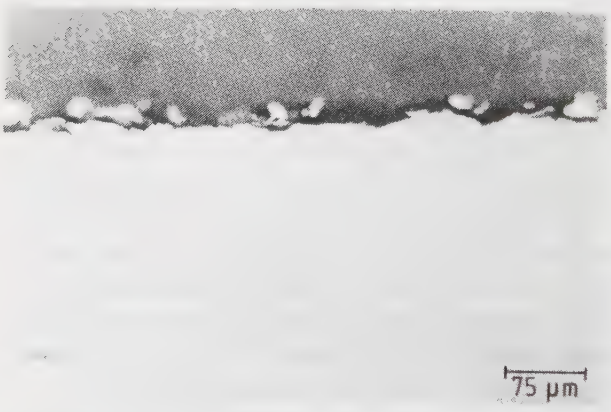


Abb. 39:
Verhalten von Incoloy 800 im Strauß-Test

a) 1050 °C/ 30 min/H_2O

b) wie a) + 650 °C/24 h

Nach der Behandlung b) sind die Korngrenzen stark angegriffen. Im EPR-Test fließt am Zustand a) eine Ladungsdichte bezogen auf die Korngrenzenfläche von etwa 1 mCb/cm², im Zustand b) von etwa 17 mCb/cm². Die halbstündige Lösungsglühung bei 1050° lieferte ein Gefüge mit ungleichmäßiger Korngröße (s. Abb. 40).

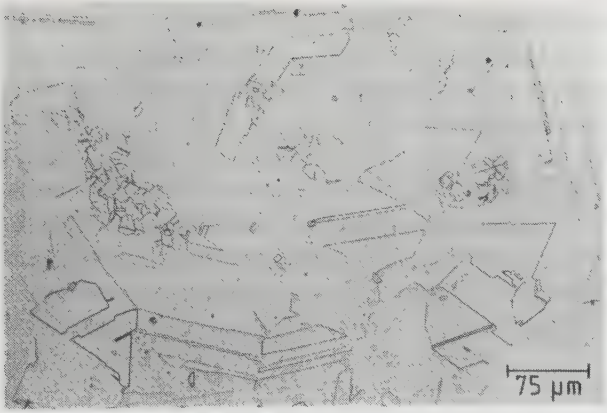


Abb. 40: Gefüge von Incoloy 800 30 min bei 1050 °C geglüht

Um dies zu umgehen, wurde die in Tab. 5 aufgelistete Wärmebehandlung bei 980 °C für 50 min durchgeführt. In diesem Zustand ist Incoloy 800 immun gegen IK, wie Kabius und Friederich zeigten /56, 92/. Auch im Anlieferungszustand 24 h bei 700 °C gehalten, gilt es nach SEP 1877 nicht als IK-anfällig /56/. Beim Versuch, Incoloy 800 nach der Methode von Chung und Szklarska-Smialowska zu prüfen, trat kein zur Auflösung der chromverarmten Säume gehöriges Maximum in der SPK auf. Es konnte auch in potentiostatischen Experimenten kein Potentialbereich gefunden werden, in dem die nach anderen Testergebnissen sensibilisierten Proben IK gezeigt hätten.

Geprüft im Streicher- und EPR-Test verhält sich Inconel 600 im Hinblick auf seine Sensibilisierung nicht einheitlich. Nicht anfällig ist das Material nach einer Vakuumglühung bei 1100 °C über 30 min mit anschließender Abschreckung in H_2O, und zwar nach beiden Prüfmethoden. Wird es zusätzlich 15 h bei 700 °C geglüht, so ist es sensibilisiert. Nach dem Streicher-Test ist es stark längs der Korngrenzen angegriffen (s. Abb. 41a). Schwächer, jedoch immer noch deutlich ist der interkristalline Angriff im Anlieferungszustand (s. Abb. 41b). Im EPR-Test und in einem modifizierten Reaktivierungsversuch, bei dem bei 1,25 V_H 15 min lang vorpassiviert wurde /93/, verhielten sich die Proben im Anlieferungszustand ähnlich

günstig wie die lösungsgeglühten. In der $HClO_4$/NaCl-Lösung fehlte bei lösungsgeglühten Proben ein Stromdichtemaximum im Passivbereich, ebenso an denen im Anlieferungszustand. Bei sensibilisierten Elektroden (700 °C/1, 5, 24 h) lag ein Stromdichtepeak bei etwa +0,8 $V_{H.}$ Potentiostatisch gehalten floß an den lösungsgeglühten und den Proben im Anlieferungszustand über 2 h eine Stromdichte von etwa 0,5 A/m², an den sensibilisierten wurden 2,5.10³ A/m² gemessen. Beide elektrochemischen Testmethoden stimmten damit für die Lösungsglühung und die Sensibilisierung im Ergebnis mit dem Streicher-Test überein. Für den Anlieferungszustand lieferten sie unterschiedliche Aussagen.

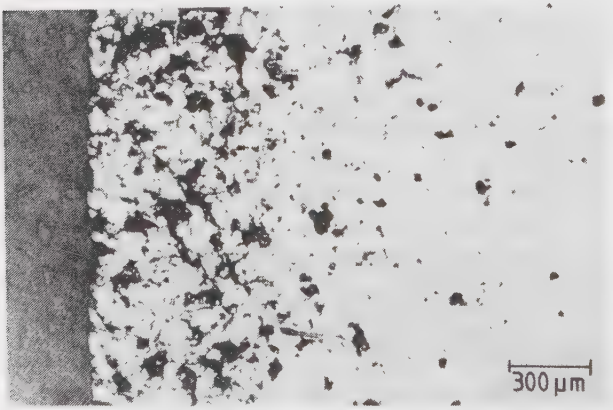
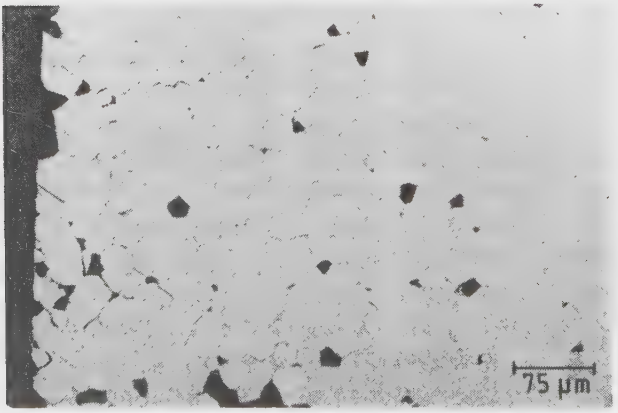


Abb. 41: Verhalten von Inconel 600 im Streicher-Test

a) 1100 °C/ 30 min + 700 °C/15h



b) Anlieferungszustand

7. LITERATURVERZEICHNIS

/ 1/ P. Berge, J.R. Donati: Nucl. Technol., 55 (1981), 88.

/ 2/ S.J. Green, J.P. Paine: Nucl. Technol., 55 (1981), 10.

/ 3/ D. Pastor, K. Oertel: Kernenergie, 22 (1979), 118.

/ 4/ R.K. Freier: Chemie des Wassers in thermischen Kraftanlagen, Berlin, New York, Walter de Gruyter, 1984.

/ 5/ W.E. Berry: Corrosion 1979 (Proc. Conf.), Atlanta, März 1979, Paper Nr. 95.

/ 6/ G.J. Theus, P.L. Daniel: Corrosion in Power Generating Equipment, M.O. Speidel, A. Atrens, (Hrsg.), New York, Plenum Press, 1984, 185.

/ 7/ H.R. Copson: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, T.N. Rhodin (Hrsg.), New York, Interscience, 1959, 247.

/ 8/ G.F. Taylor, D.P. Dautovich: Nucl. Technol., 55 (1981), 30.

/ 9/ D.A. Vermilyea, M.E. Indig: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 39.

/10/ D.A. Vermilyea, M.E. Indig: Proceedings of 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokio, Mai 1972, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1974, 866-873.

/11/ T. Fuji, T. Kobayashi, G. Ito: High Temperature High Pressure Elektrochemistry in Aqueous Solutions, R.W. Staehle, D. de G. Jones, J.E. Slater (Hrsg.), Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers, 1976, 416-424.

/12/ M.E. Indig, A.R. McIlree: Corrosion, 35 (1979), 288.

/13/ W. Hübner, B. Johansson, M. de Pourbaix: Aktiebolaget Atomenergi, Studsvik (Schweden), 1971.

/14/ M.W. Kendig, H.S. Isaacs: Corros. Sci., 20 (1981), 781.

/15/ H. Tischner: Dissertation, Erlangen, 1978.

/16/ J.R. Cels: J. Electrochem. Soc., 123 (1976), 1152.

/17/ G.J. Theus, J.R. Cels: Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain-Rate Technique, G.M. Ugiansky, J.H. Payer (Hrsg.), ASTM STP 665, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1979, 81-96.

/18/ J.R. Crum: Corrosion, 38 (1982), 40.

/19/ N. Pessall, G.P. Airey, B.P. Lingenfelter: Corrosion, 35 (1979), 100.

/20/ M.F. Long, A.K. Agrawal, R.W. Staehle: loc. cit. 11, 524-531.

/21/ K. Kushiya, K. Sugimoto, T. Ejima: J. Jap. Inst. Metals, 42 (1978), 1109.

/22/ B. Rosborg, A. Rosengren: Corros. Sci., 20 (1980), 301.

/23/ J.B. Lee: Dissertation, The Ohio State University, 1978, zitiert nach S. Szklarska-Smialowska, G. Cragnolino: Corrosion, 36 (1980), 652.

/24/ J. Hickling, N. Wieling: Corros. Sci., 20 (1980), 269.

/25/ G.A.A. van Osch, W.M.M. Huybregts: VGB Kraftwerkstechnik, 60 (1980), 280.

/26/ L. Dahl, T. Dahlgren, M. Langmyr: loc. cit. 11, 533-545.

/27/ H. Tischner, E. Wendler-Kalsch, H. Kaesche: W. u. K., 31 (1980), 257.

/28/ M.E. Indig: D.A. Vermilyea: Corrosion, 31 (1975), 51.

/29/ A. Besnard, H. Coriou, L. Grall, G. Pinard-Legry: loc. cit. 11, 508-512.

/30/ H.-J. Engell, M.O. Speidel: W. u. K., 20 (1969), 281.

/31/ R.L. Cowan II, G.M. Gordon: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright (Hrsg.), Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers, 1977, 1023-1070.

/32/ S. Szklarska-Smialowska, G. Cragnolino: Corrosion, 36 (1980), 653.

/33/ B.M. Gordon: Mater.Perform., 19 (1980), 29.

/34/ G. Herbsleb: Corrosion Behavior of Stainless Steels and Nickel-Base Alloys in High Temperature High Pressure Aqueous Environments, unveröffentl. Bericht d. Mannesmann Forschungsinstituts 1981.

/35/ V. van Rooyen: Corrosion, 31 (1975), 327.

/36/ Ph. Berge, J.R. Donati, B. Prieux, D. Villard: Corrosion, 33 (1977), 425.

/37/ G.P. Airey: Corrosion, 35 (1979), 129.

/38/ G.P. Airey: Corrosion, 36 (1980), 9.

/39/ M.O. Speidel: Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels, ARPA-Handbook on Stress Corrosion Cracking (in Vorbereitung), zitiert nach 34.

/40/ R.L. Cowan II, C.A. Tedmon Jr: Advances in Corrosion Sience and Technology, 3, M.G. Fontana, R.W. Staehle (Hrsg.), New York-London, Plenum Press, 1973, 293-400.

/41/ R.W. Staehle: loc. cit. 31, 180-207.

/42/ D.A. Vermilyea: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 405.

/43/ J.C. Scully: Corros. Sci., 15 (1975), 207.

/44/ R.N. Parkins: Corros.Sci., 20 (1980), 147.

/45/ G.J. Theus, R.W. Staehle: loc. cit. 31, 845-892.

/46/ J.C. Scully: Mechanis of Environment Sensitive Cracking of Materials, P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood (Hrsg.), London, The Metals Society, 1977, 1-18.

/47/ G.J. Bignold: 16. CEFA Seminar-Corrosion in Water Cooled Nuclear Reactors. Behaviour of Inconel 600, Incoloy 800 and Stainless Steel, Brüssel, Feb. 1975, Bericht 2.11.

/48/ R.W. Staehle, A.K. Agrawal, E. Boeldt, P.K. De: ibid., Bericht 2.6.

/49/ D.G. Damin, J.F. Sykes: Stress Corrsosion Cracking of Stainless Steels and Inconels, R.W. Staehle, R.D. McCright (Hrsg.), Electric Power Research Institute, Projekt Nr. RP 311-1, 22-45.

/50/ N. Pessall, A.B. Dunlap, D.W. Feldmann: Corrosion, 33 (1977), 130.

/51/ P.K. Effertz, P. Forchhammer: Der Maschinenschaden, 50 (1977), 180.

/52/ P.H. Effertz, P. Forchhammer: Ergebnisse des Forschungs- und Entwicklungsprogramms "Korrosion und Korrosionsschutz". Kurzberichte abgeschlossener FE-Vorhaben und Nullprojekte, Band 3, 1981 - 1983, Frankfurt, Dechema, 1984, 67.

/53/ M. Pourbaix, A. Pourbaix: Rapports Techniques, CEBELCOR, 131 (1977), R.T. 236.

/54/ A.J. Panson, G. Economy, C. Liu, T.S. Bulischeck, W.T. Lindsay: J. Electrochem. Soc., 122 (1975), 915.

/55/ Gmehlin; Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Natrium, Ergänzungsband.

/56/ J. Friederich, Diplomarbeit, Erlangen, 1985.

/57/ H. Tischner: Corrosion, 36 (1980), 577.

/58/ R.M. Parkins: loc. cit. 17, 5-25.

/59/ K. Hoffmann: Grundlagen der Dehnungsmeßstreifen-Technik: Die Anwendung der Wheatstoneschen Brückenschaltung, Darmstadt, Hottinger-Baldwin Meßtechnik, 1973, VD 72001.

/60/ H. Tischner, E. Wendler-Kalsch, H. Kaesche: Corrosion, 36 (1980), 510.

/61/ P.E. Morris: Technical Paper 947 T-OP, The International Nickel Company, 1976.

/62/ J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy: Modern Electrochemistry, Band 2, New York, Plenum Press, 1970.

/63/ B.H. Loo, T.E. Furtak: Electrochim. Acta, 25 (1980), 505.

/64/ R.J.Biernat, R.G.Robins: Electrochim. Acta, 17 (1972), 1261.

/65/ R.L. Cowan, R.W. Staehle: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 557.

/66/ C.M. Chen, K. Aral, G.J. Theus: NP-3137, Volume 1, Research Projekt 1167-2. Final Report, 1983, durchgeführt im Auftrag des Elektric Power Research Institute.

/67/ M.Pourbaix: On the Chemistry of Phosphate Solutions under the Operative Conditions of PWR, MP 2437, CEBELCOR, Brüssel, 1977.

/68/ G.M. Florianovich, YA. M. Kolotyrkin, M. Kononova: Proceedings of the 4th International Congress on Metallic Corrosion, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1972, 694-697.

/69/ G.T. Burstein, D.H. Davies: Corros.Sci., 20 (1980), 1143.

/70/ E. Leitel, W. Hübner, R. Rommel, K.P. Thiessen: W. u. K., 36 (1985), 79.

/71/ S. Szklarsak-Smialowska, R.W. Staehle: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), 1393.

/72/ S. Szklarska-Smialoswka: Z. Phys. Chem. N.F., 98 (1975), 247.

/73/ J. Olefjord: Mat. Sci. and Eng., 42 (1980), 161.

/74/ H. Fischmeister, U. Roll: Fresenius Z. Anal. Chem., 319 (1984), 639.

/75/ A. Joshi: Rev. Coat. Corr., 3 (1979), 51.

/76/ K. Hashimoto, K. Asami: Corros. Sci., 19 (1979), 427.

/77/ V.B. Yakovlev, V. Yu. Vasil'ev, N.J. Isaev: Procection of Metals, 18 (1982), 166.

/78/ J.C. Huang, R.K. Sen, E. Yeager: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 786.

/79/ D. de G. Jones, H.G. Masterson: Advances in Corrosion Science and Technology, 1, M.G. Fontana, R.W. Staehle (Hrsg.), New York, London, Plenum Press, (1970), 1-50.

/80/ A. Rahmel, W. Schwenk: Archiv Eisenhüttenwesen, 31 (1969), 189.

/81/ K. Hauffe: Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Berlin, Springer-Verlag, 1956.

/82/ M. Keddam, J. Vieira da Silva: Corros. Sci., 20 (1980), 167.

/83/ B. Ilschner, Hochtemperatur Plastizität, Berlin, Springer-Verlag, 1973.

/84/ J. Newman: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 5, P. Delahay (Hrsg.), New York, John Wiley and Sons, 1967, 87-135.

/85/ K.J. Vetter: Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects, New York, Academic Press, 1967.

/86/ R.E. Mesmer, C.F. Baes: J. Solution Chemistry, 3 (1974), 307.

/87/ R. Erdey-Gruz: Transport Phenomena in Aqueous Solutions, London, Adam Hilger, 1974.

/88/ R. Zurmühl: Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, Berlin, Springer-Verlag, 1965.

/89/ W.L. Clarke, R.L. Cowan, W.L. Walker: Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, R.F. Steigerwald (Hrsg.), ASTM STP 656, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978, 99.

/90/ A. Borello, A. Barbera, A. Mignone, M. Vittori: W. u. K., 32 (1981), 332.

/91/ P. Chung, S. Szklarska-Smialowska: Corrosion, 37 (1981), 39.

/92/ B. Kabius: Diplomarbeit, Erlangen, 1983.

/93/ F. Duffaut, J.P. Pouzet, P. Lacombe: Corr. Sci., 6 (1966), 83.

Herrn Professor Dr. H. Kaesche und
Frau Professor Dr. E. Wendler-Kalsch
danke ich für die Übertragung und die
Betreuung der Arbeit.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern
des Lehrstuhls, die mir bei der Durch-
führung hilfreich zur Seite standen,
und den Angehörigen der Abt. TWT der
Hoechst AG, die mich bei der Fertig-
stellung unterstützten.

Mein Dank gilt nicht zuletzt auch
Marianne Baumgärtner für ihre hilf-
reiche Kritik bei der Abfassung des
Textes.

Lebenslauf

Name	Gernot G r ö t s c h
Geburtsdatum	27. 12. 1950
Geburtsort	8563 Schnaittach
Familienstand	verheiratet
1957	Einschulung in die Volksschule Schnaittach
1961	Übertritt in das Willstätter-Gymnasium Nürnberg
Mai 1970	Abitur am Willstätter-Gymnasium Nürnberg
Juli 1970 - Oktober 1971	Wehrdienst beim 2. Fernmeldebataillon in Donauwörth
November 1971	Beginn des Studiums der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Oktober 1976	Diplom-Ingenieur Hauptprüfung
Mai 1977 - Februar 1978	Diplomarbeit über das Thema "Untersuchungen zur Korrosion von Ni-Pd- und Ti-Pd-Legierungen"
März 1978-September 1978	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Werkstoffwissenschaften Lehrstuhl Korrosion und Oberflächentechnik der Universität Erlangen-Nürnberg
ab Oktober 1978	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am selben Institut Beginn der Promotion
ab Januar 1981	Akademischer Rat auf Zeit, beauftragt mit der Abhaltung von Lehrveranstaltungen
Mai 1985	Beendigung des Dienstverhältnisses an der Universität Erlangen-Nürnberg
Juni 1985	Eintritt in die Firma Hoechst AG, Frankfurt/Main

Druck: Copy Center 2000 Obere Karlstraße 30 8520 Erlangen